

Systematische Untersuchungen
über
physikalische Eigenschaften verschiedener
Zinkoxyd Phosphat Zemente unter besonderer
Berücksichtigung der Filmdicke und ihrer
Abhängigkeit von der Korngrößenverteilung
des Zementpulvers

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Zahnheilkunde
der Hohen Medizinischen Fakultät
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von
Hans-Gunter Cramer
Zahnarzt aus Wiesbaden

Mainz 1966



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554419_0023

Systematische Untersuchungen
über
physikalische Eigenschaften verschiedener
Zinkoxyd Phosphat Zemente unter besonderer
Berücksichtigung der Filmdicke und ihrer
Abhängigkeit von der Korngrößenverteilung
des Zementpulvers

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Zahnheilkunde
der Hohen Medizinischen Fakultät
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von
Hans-Gunter Cramer
Zahnarzt aus Wiesbaden

Mainz 1966

D e k a n : P r o f e s s o r D r . J . B o r n e e f f
R e f e r e n t : P r o f e s s o r D r . D r . P . R i e t h e
K o r r e f e r e n t : P r o f e s s o r D r . D r . W . K e t t e r l

Tag der mündlichen Prüfung 14. Dezember 1966



I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	<u>Seite</u>
I. EINLEITUNG	1
II. ADA-SPEZIFIKATION NR.8 FÜR ZAHNÄRZTLICHE ZINKPHOSPHAT ZEMENTE	6
III. UNTERSUCHUNGSMETHODEN	8
1. Bestimmung der Standard-Konsistenz	8
2. Bestimmung der Erhärtungszeit	9
3. Bestimmung der Druckfestigkeit	10
4. Bestimmung der Filmdicke	11
5. Bestimmung der Löslichkeit	11
6. Mathematisch-statistische Methodik	12
IV. GEPRÜFTE ZEMENTE	14
V. UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE	15
1. Standard-Konsistenz	15
2. Erhärtungszeit	15
3. Druckfestigkeit	17
4. Filmdicke	21
5. Löslichkeit und Verwitterung	23
VI. WEITERE UNTERSUCHUNGEN	24
1. Filmdicke in Abhängigkeit vom Belastungs- zeitpunkt	24
2. Filmdicke in Abhängigkeit vom Pulver- Flüssigkeitsverhältnis	25
3. Bestimmung der Plastizität	27
4. Bestimmung der Farbeindringtiefe	28

	<u>Seite</u>
VII. BESTIMMUNG DER KORNGRÖSSENVERTEILUNG	30
1. Der Korngrößenanalysator System Holderbank	30
2. Das Coulter-Counter Verfahren	36
VIII. DISKUSSION DER ERGEBNISSE	42
IX. ZUSAMMENFASSUNG	45
X. LITERATURVERZEICHNIS	47

E I N L E I T U N G

Die Zinkoxyd Phosphat Zemente finden in der Zahnheilkunde zum Einsetzen von gegossenen Füllungen, Kronen und Brücken, temporären Verschuß von Kavitäten und als Unterfüllung unter anderen plastischen Füllmaterialien Verwendung.

Bereits im Jahre 1905 veröffentlichte MORGENSTERN, M. Untersuchungen, die sich besonders mit den physikalischen Eigenschaften der Silikat- und Phosphatzemente beschäftigen.

Im Jahre 1932 berichtet RAWITZER, W. über Methoden der Materialprüfung bei der Untersuchung von Zahnzementen und im folgenden Jahr erschien in Amerika eine Arbeit von PAFFENBARGER, G.C.; SWEENEY, W.T. und ISAACS, A. (1933), in der sehr ausführlich über Zinkoxyd Phosphat Zemente berichtet wird, und in der Vorschläge für genaue Prüfmethoden angegeben werden. Im November 1934 folgt dann von den gleichen Autoren ein Bericht über die physikalischen Eigenschaften von 17 Zinkoxyd Phosphat Zementen. Folgende Eigenschaften wurden untersucht:

Standardkonsistenz, Druckfestigkeit, Abbindezeit, Löslichkeit in destilliertem Wasser, Filmdicke und maximale Korngröße. Außerdem wurden Untersuchungen über die Haftfähigkeit, über das Verhalten des Zementes bei Speichelzutritt während der Abbindezeit, über die Dichte des Zementpulvers sowie über die Temperaturentwicklung während des Abbindevorgangs angestellt. Zum Schluß wird eine genaue Vorschrift über Prüfmethoden und physikalische Eigenschaften zahnärztlicher Zinkoxyd Phosphat Zemente angegeben, die am 1. Juli 1935 in Kraft treten soll (PAFFENBARGER, G.C.; SWEENEY, W.T. und ISAACS, A. (1934)). Diese Vorschrift erfährt eine Änderung, die auf dem Jahrestreffen der "American Dental Association (A.D.A.)" im Jahre 1937 angenommen wird und am 1. Juli 1938 in Kraft tritt. Die Änderung bezieht sich auf folgende Eigenschaften:

Die Druckfestigkeit wird nur noch nach sieben Tagen geprüft und soll mindestens 840 kg/cm^2 betragen. (In einer früheren Revision der Spezifikation wurde die Druckfestigkeit schon nach einer Stunde bei 350 kg/cm^2 und nach 7 Tagen bei 840 kg/cm^2 geprüft).

Die höchstzulässige Filmdicke wurde von 50 auf 40 Mikron herabgesetzt, ebenso wurde die höchstzulässige Löslichkeit in destilliertem Wasser von 1,0 auf 0,30 Gewichtsprozent herabgesetzt. Neu aufgenommen wurde eine Forderung über den Arsengehalt, der den Betrag von 0,0002 Gewichtsprozent nicht überschreiten darf.

(PAFFENBARGER, G.C. und BEALL, I.R. (1937)). In den folgenden Jahren erschienen zahlreiche weitere Veröffentlichungen über Zinkoxyd Phosphat Zemente so z.B. eine Arbeit von KRIEGER, M. (1937) (zit. n. WEIKART, P. (1959)), in der durch Versuche mit polarisiertem Licht der Abbindevorgang der Zemente untersucht wird. Hierin wird festgestellt, daß es bei der Reaktion des Zinkoxyds mit der Orthophosphorsäure sowohl zur Bildung eines Neutralsalzes als auch zur Bildung eines basischen Zinkphosphates kommt.

Weitere Arbeiten erschienen von NEUKOMM, P. (1953) über Löslichkeit, Druckfestigkeit und Porosität der Zinkoxyd Phosphat Zemente; von VOLKMANN, E. (1954), der verschiedene Phosphatzemente miteinander vergleicht, von PIETSCH, E. (1955), der über Löslichkeit von Phosphat- und Silikatzementen berichtet sowie von WEIS, W. (1960), der Säurewertmessungen an zahnärztlichen Zementen vornimmt und der zu dem Schluß kommt, daß gute Zinkoxyd Phosphat Zemente keinen schädlichen Einfluß auf die Pulpa haben, da die Oberfläche der Zementmischung bereits kurze Zeit nach dem Abbindevorgang alkalisch ist.

KNAPPWOST, A. veröffentlichte 1949 eine Arbeit, in der er auf die wesentliche Bedeutung der Spaltbreite, die zwischen zahnärztlichen Arbeiten und Zahn besteht, hinweist. Er stellt fest, daß durch den Druckwechsel beim Kau- und Schluckakt ein Pumpeffekt entsteht, der die Mundflüssigkeit in den Spalt hineindrückt. Nach seinen Untersuchungen sind die innerhalb des Spaltes transportierten Flüssigkeitsmengen der dritten Potenz der Spaltbreite proportional, und damit ist die Auflösegeschwindigkeit des Phosphatzementes unter sonst gleichen Bedingungen in einem Spalt von 0,2 mm Breite achtmal so groß wie in einem Spalt von 0,1 mm Breite und 64-mal so groß wie in einem 0,05 mm breiten Spalt. Er setzt diese Werte in direkter Beziehung zur Sekundärkaries-Anfälligkeit. Aus diesem Grund wird immer wieder versucht, die Gußgenauigkeit zahnärztlicher Gußobjekte zu erhöhen und dadurch die Spaltbreite zwischen präparier-

ten Zahnstumpf und Ersatz herabzusetzen. Zahlreiche Autoren befaßten sich mit dem Thema "Gußgenauigkeit".

WEIKART, P. (1957) gibt die Spaltbreite zwischen Zahnstumpf und Metallrand in der Größenordnung von 10 - 25 Mikron an, allerdings nur dann, wenn die Kavität mit einem Federrand präpariert ist.

RIETHE, P. (1963) stellt in umfangreichen Untersuchungen fest, daß die Paßgenauigkeit von MOD-Gußfüllungen abhängig ist von der Kombination Abdruckmaterial Modellgips und erhält bei der Verwendung der Kombination "Duroc" mit "Silone" oder "Lastic-55" mittlere Spaltbreiten von 30 Mikron.

Wenn nun der Spalt zwischen Zahnstumpf und Metallfläche immer geringer wird, so erhebt sich die Frage, ist der Zement - der die Verbindung zwischen Metall und Zahnschubstanz herstellt - in der Lage, den feinen Spalt auszufüllen, d.h. läßt sich der angemischte Zementbrei auf die erforderliche Filmdicke auswalzen.

In der Spezifikation Nr. 8 für zahnärztliche Zinkphosphat Zemente der "American Dental Association" ist die höchstzulässige Filmdicke mit 40 Mikron bei einer Belastung von $15 \text{ kg}/2,0 \text{ cm}^2$ angegeben.

JØRGENSEN, K.D. (1960) untersuchte den Einfluß verschiedener Faktoren auf die Dicke des Zinkoxyd Phosphat Zementfilms unter zementierten Finierkronen und stellte fest, daß Zementierdruck, Dauer des Drucks, Viskosität und Temperatur des Zements sowie der Konvergenzwinkel der Präparation von ausschlaggebender Bedeutung sind. Er findet bei einem Konvergenzwinkel von 10° eine mittlere Filmdicke von 33μ , bei 20° eine Filmdicke von 24μ und bei einem Konvergenzwinkel von nur 5° eine mittlere Filmdicke von $39,5 \mu$. Daraus folgt, daß die zwischen zwei ebenen Platten gemessene Filmdicke immer geringer ausfällt als die, die im klinischen Gebrauch dann tatsächlich erreicht wird.

Diese Auffassung deckt sich mit den Untersuchungen von WEIKART, P. (1957), der angemischten Zementbrei mit einem Stempel aus einer Vertiefung herausquetschte (also ein modifiziertes Einzementieren einer Gußfüllung bzw. Aufzementieren einer Krone auf einen Stumpf). Er stellte dabei fest, daß sich der Zement erst bei einer Spaltbreite von 30μ zwischen Stempel und Vertiefung herausdrücken ließ.

Fällt die Stempelwirkung weg, dann weicht der Zement zur Seite aus, so daß man wesentlich geringere Filmdicken erhält, die mit $10\text{ }\mu$ angegeben werden. In neuerer Zeit sind bereits einige Untersuchungen über die Filmdicke zahnärztlicher Zinkoxyd Phosphat Zemente vorgenommen worden, so z.B. von NORMAN, R.D.; SWARTZ, M.L. und PHILLIPS, R.W. (1963), die bei Belastungen von 15 kg, zwischen zwei ebenen Glasplatten von $2,3\text{ cm}^2$ Oberfläche, Filmdicken von $3 - 9\text{ }\mu$ erhalten. Von PORSCHE, A. (1961) stammt eine Arbeit über die Eignung der Zinkoxyd Phosphat Zemente als Befestigungsmittel, in der er auch bei höchsten Drucken von 42 kg/cm^2 lediglich eine Filmdicke von 20 Mikron erreicht. Weiterhin stellt er die Behauptung auf, daß schon ein geringer prozentualer Anteil an Zementkörnern in der Größenordnung um 30 Mikron, keinen Zementfilm unter der Stärke von 20 Mikron bei klinischen Bedingungen zuläßt. Er fordert hochplastische Phosphatzemente, die Zementfilmstärken um 5 Mikron ermöglichen. In einer weiteren Arbeit berichtet der gleiche Autor über Korngrößen-Analysen des Zementpulvers (PORSCHE, A. (1962)). Um eine möglichst große Aussagemöglichkeit zu bekommen, fordert er, daß die Zahl der ausgezählten Teilchen 3.000 aber in keinem Fall weniger als 300 betragen soll. Er stellt einen Zusammenhang zwischen Korngrößenverteilung und Filmdicke fest.

GODT, H. (1963) berichtet über Korngröße und Filmdicke verschiedener Phosphatzemente und erreicht bei einem Fabrikat eine Filmdicke von $3\text{ }\mu$ bei einer Belastung von $25\text{ kg}/2,0\text{ cm}^2$ zwischen zwei ebenen Platten. Weiterhin bestimmt er die maximale Korngröße der einzelnen Phosphatzemente unter dem Mikroskop und stellt die Behauptung auf, daß, wenn in dem Zementpulver Körner vorhanden sind, deren Durchmesser 12 Mikron überschreitet, die geforderte Filmdicke von $5\text{ }\mu$ beim Einzementieren einer Gußfüllung nicht zu erreichen ist.

JØRGENSEN, K.D. und PETERSEN, G.F. (1963) stellten Untersuchungen über die Korngrößen der Zinkoxyd Phosphat Zemente an. Es wurde festgestellt, daß ein Teil der Körner durch den Druck, der beim Zementieren ausgeübt wird, zerdrückt wird und daß die erreichbare Filmdicke wesentlich abhängig ist vom Konvergenzwinkel der

Präparation. Weiterhin werden Messungen von Korngrößenverteilungen des Zementpulvers sowie Filmdickenmessungen vorgenommen. Die Aufgabe des Zinkoxyd Phosphat Zements ist es, den Zwischenraum zwischen Zahnstumpf und Ersatz auszufüllen. Hierbei dringt der Zement sowohl in feinste Rauigkeiten der Zahnhartsubstanzen als auch in die der Metalloberfläche ein und fixiert, neben der entscheidenden Kavitätenpräparation, das Gußobjekt am Zahnstumpf. Diese sogenannten Rauhtiefen wurden von ONTRUP, D. (1960) für die Zahnhartsubstanzen nach der Bearbeitung mit umlaufenden Instrumenten gemessen. Die feinste Oberfläche wurde mit der Sandpapierscheibe erzielt ($1,7 \mu$); dann folgen Stahl-Carboscheiben (5μ), Karborundstein (10μ) und schließlich Diamantschleifkörper (über 25μ) und Fräser mit Querhieb (35μ). Entsprechend gibt BEEK, K.H. (1958) die Rauhtiefen an der Oberfläche der Gußobjekte mit Werten von 10 - 14 Mikron an. Damit der Zement nun in möglichst alle Rauhtiefen eindringen kann, ist es notwendig, daß das Zementpulver eine möglichst große Mahlfeinheit aufweist. In der folgenden Arbeit sollen systematische Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften verschiedener auf dem deutschen Markt vertretener Zinkoxyd Phosphat Zemente angestellt werden. Dabei soll besonders die Filmdicke und die Abhängigkeit dieser von geänderten Arbeitsbedingungen, wie steigender Zementationsdruck, geändertes Pulver-Flüssigkeitsverhältnis sowie unterschiedlicher Verarbeitungszeitpunkt berücksichtigt werden.

Zum Schluß sollen zwei neue Methoden zur Korngrößenanalyse vorgestellt werden, und es soll untersucht werden, inwieweit ein Zusammenhang zwischen Korngrößenverteilung des Zementpulvers und der gemessenen Filmdicke besteht. Da es in Deutschland keine Prüfungsvorschriften für zahnärztliche Zinkoxyd Phosphat Zemente gibt, wurden die Versuche nach den Prüfvorschriften der "American Dental Association (A.D.A.)" ausgeführt. Aus diesem Grunde folgt auf den nächsten Seiten eine auszugsweise Übersetzung dieser Vorschriften.

ADA - SPEZIFIKATION NR. 8 FÜR ZAHNÄRZTLICHE ZINKPHOSPHAT-ZEMENTE.
(1. Revision gültig seit Juli 1938, überprüft 1955)

- auszugsweise -

1. Ziel und Bezeichnung

- 1.1 Diese Vorschrift gilt für zahnärztliche Zinkphosphat Zemente, deren hauptsächliche Verwendung darin besteht, zahnärztliche Arbeiten mit den Zahnsubstanzen zu verbinden, als Unterfüllung unter anderen Füllungsmaterialien sowie als temporäres Füllungsmaterial zu dienen.

Es wird nur ein Materialtyp angegeben. Die Konsistenz der Mischung, die dem unterschiedlichen Verwendungszweck angepaßt sein muß, kann vom Zahnarzt, seinen individuellen Ansprüchen entsprechend, variiert werden.

2. Anwendbare Spezifikationen.

- 2.1 Geltende Veröffentlichungen, American Chemical Society, Washington D.C. 1960, p. 9. sollen auf die Arsen-Überprüfung angewandt werden.

3. Anforderungen

3.1 Material

Der Zement soll aus Pulver und Flüssigkeit bestehen, die, wenn sie mit einander gemischt werden, abbinden und erhärten.

3.2 Flüssigkeit

- 3.2.1 Die Flüssigkeit soll wasserklar sein und an der Flasche sollen sich keine Ablagerungen oder Niederschläge befinden.

- 3.2.2 Es soll 20 % mehr Flüssigkeit geliefert werden als für die Mischung der gesamten Pulvermenge einer vollen Flaschenportion zur Prüfkonsistenz nötig ist.

3.3 Pulver

Das Pulver soll frei sein von Fremdkörpern wie Schmutz und Fusseln. Der Farbstoff soll gleichmäßig im Pulver verteilt sein.

3.4 Nicht abgebundener Zement

3.4.1 Anrühren

3.4.1.1 Der Zement darf, wenn er in der üblichen Art und Weise angerührt wird, keine Klumpen oder Körner bilden,

3.4.1.2 sowie keine Gasblasen abgeben.

3.5 Abgebundener Zement

3.5.1 Farbe

Die Farbe des Zementes wird vom Käufer bestimmt.

3.5.6 Die Begrenzung des Arsengehaltes kann untenstehender Tabelle entnommen werden.

3.5.7 Physikalische Eigenschaften

Die Anforderungen für Standard-Konsistenz, Erhärtungszeit, Druckfestigkeit, Filmdicke, Löslichkeit und Verwitterung können untenstehender Tabelle entnommen werden.

3.8 Gebrauchsanweisung

Der Packung muß eine vollständige und genaue Gebrauchsanweisung beiliegen. Diese soll Angaben über die geforderte Plattentemperatur, das Mischungsverhältnis von Pulver Flüssigkeit die Einrührgeschwindigkeit des Pulvers und die Anrührzeit enthalten.

4.3.1 Prüfmethoden

Die Herstellung der Prüfkörper soll bei einer Temperatur von $23.0^{\circ} \pm 2.0^{\circ} \text{ C}$ und einer relativen Luftfeuchtigkeit zwischen 55 und 75 % erfolgen. Das Pulver-Flüssigkeitsverhältnis wird durch eine einheitliche Konsistenz bestimmt. Die Anrührtechnik der

Probekörper soll derjenigen der einzelnen Gebrauchsanweisungen entsprechen. Alle Apparaturen und Instrumente müssen sauber, trocken und frei von Teilchen erhärteten Zementes sein.

Konsistenz der Mischung	Abbindezeit bei 37°C und 100% rel.F.	Druckfestigkeit	Filmdicke	Löslichkeit und Verwitterung	Arsengehalt
Durchmesser der Scheibe nach 10 Min. 30 ± 1 mm	Minimum 4 Min. Maximum 10 Min.	Minimum nach 7 Tagen 840 kg	Maximum 40 Mikron	Maximum Gew.-% nach 7 Tagen in aqua dest. 0,30 %	Maximum 1 Teil auf 500 000 Teile (0,0002 Gew.-%)

Tab. 1 Physikalische Eigenschaften der A.D.A. Spezifikation Nr. 8 für zahnärztliche Zink Phosphat Zemente

U N T E R S U C H U N G S M E T H O D E N

Bestimmung der Standard - Konsistenz

Zur Bestimmung der Standard-Konsistenz wird eine abgewogene Menge Pulver mit 0,5 ml Flüssigkeit vermischt. Angerührt wird auf einer Glasplatte von der Größe 15 x 7 x 2 cm. Das Pulver wird mit dem Spatel gleichmäßig flach ausgebreitet und in 4 gleiche Teile geteilt. Das eine der Viertel wird daraufhin halbiert, und eines der beiden so entstehenden Achtel nochmals geteilt. Im ganzen werden also 6 Teile gebildet, und zwar 3 Teile zu 1/4, 1 Teil zu 1/8 und 2 Teile zu 1/16 der gesamten Pulvermenge. Die so gebildeten Anteile werden, bei der kleinsten Portion angefangen, nacheinander in die Flüssigkeit hineingespätelt. Dabei sind für die einzelnen Anteile folgende Zeiten zu beachten:

1/16 der Pulvermenge 10 Sekunden lang anrühren

1/16	"	"	10	"	"	"
1/8	"	"	10	"	"	"
1/4	"	"	15	"	"	"
1/4	"	"	15	"	"	"
1/4	"	"	15	"	"	"

Die so entstandene Mischung wird weitere 15 Sekunden kräftig durchgespatelt, so daß sich eine Gesamtanrührdauer von 90 Sekunden ergibt.

Nach dieser Zeit muß die Masse völlig homogen sein; auf der Platte dürfen keinerlei Spuren von unvermischem Pulver oder Flüssigkeit zu sehen sein. Während des Anrührens soll die Masse des öfteren breit auf der Platte ausgestrichen werden, um eine gute Ableitung der Reaktionswärme zu gewährleisten.

Hierauf wird in einem geeichten Glaszylinder mit 8 mm Durchmesser 0,5 ml der Zementmasse abgemessen und mittels eines Kolbens auf eine Glasplatte ausgestoßen. 3 Minuten nach Anrührbeginn setzt man auf die Zementmischung eine Glasplatte (Gewicht 20 g) und belastet diese mit einem Zusatzgewicht von 100 g. Der Zementbrei wird so zu einer Scheibe gepreßt, deren Durchmesser nach weiteren 7 Minuten gemessen wird; er soll 30 ± 1 mm betragen.

Ist er kleiner, werden neue Versuche mit weniger Pulver, und ist er größer mit mehr Pulver gemacht, bis der geforderte Durchmesser von 30 ± 1 mm erreicht ist.

Bestimmung der Erhärtungszeit

Zur Bestimmung der Erhärtungszeit wird ein Messingring von 5 mm Höhe und 10 mm Durchmesser auf eine flache Glasplatte gesetzt und mit Zement in Standard-Konsistenz gefüllt.

3 Minuten nach Anrührbeginn kommt die Probe in einen Thermostaten von 37° C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit. Alle 15 Sekunden wird nun eine Gillmore-Nadel - das ist eine genormte Nadel mit dem Gewicht von 454 g und einem plangeschliffenen

Nadelende von 1,06 mm Durchmesser - senkrecht auf die Zementoberfläche gesetzt. Die Erhärtungszeit ist die Zeit, die vom Beginn des Anrührens bis zu dem Zeitpunkt, an dem die Nadel keinen deutlich wahrnehmbaren Eindruck mehr hinterläßt, verstrichen ist. Sie wird auf die nächste volle Minute aufgerundet und darf nicht kürzer als 4 und nicht länger als 10 Minuten sein.

Bestimmung der Druckfestigkeit

Zur Ermittlung der Druckfestigkeit wird der in Standard-Konsistenz angerührte Zement in zerlegbare, zylindrische Präzisionsformen von 12 mm Höhe und einer inneren Bohrung von 6 mm Durchmesser gefüllt. 3 Minuten nach Anrührbeginn kommt die Form in einen Thermostaten von 37° C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit. Nach weiteren 57 Minuten wird die Form herausgenommen und der Prüfkörper an Ober- und Unterfläche mit Karborundpulver planparallel beschliffen. Die Schlißflächen müssen mit der Zylinderachse einen rechten Winkel bilden, weiter ist darauf zu achten, daß der Prüfkörper während des Schleifvorgangs immer feucht gehalten wird.

Danach kommt der Prüfkörper in ein Gefäß mit destilliertem Wasser, welches 7 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt wird. Die Prüfung erfolgt auf einer Prüfmaschine, die eine Vorschubgeschwindigkeit des Kolbens von 0,25 mm/Min. haben soll. Während des Prüfvorgangs ist der Prüfkörper dauernd feucht zu halten.

Der Druckfestigkeitswert wird aus einem Mittelwert aus 5 Körpern berechnet. Liegt ein Meßergebnis um mehr als 15 % unter dem Durchschnitt, so scheidet es für die Berechnung aus. Liegen mehr als 2 Werte um 15 % unter dem Mittelwert, so muß der Versuch vollständig wiederholt werden. Die Druckfestigkeit soll nach 7 Tagen mindestens 840 kg/cm² betragen.

Bestimmung der Filmdicke

Ein Tropfen des in Standard-Konsistenz angerührten Zementes wird zwischen 2 ebene Platten gebracht, die eine Oberfläche von $2,0 \text{ cm}^2$ haben.

3 Minuten nach Anrührbeginn wird die obere Platte mit 15 kg belastet. Nach weiteren 7 Minuten wird das Gewicht entfernt und die Dicke der beiden Platten, mit der Zementschicht dazwischen, gemessen. Die Dicke der Zementschicht, d.h. die Filmdicke des Zementes, ergibt sich aus der Differenz der beiden Platten mit und ohne Zementschicht. Ein Durchschnittswert aus 3 Messungen wird auf die nächsten 0,005 mm aufgerundet. Die Filmdicke darf nicht größer als 0,040 mm sein.

Bestimmung der Löslichkeit

Zur Bestimmung der Löslichkeit wird der in Standard-Konsistenz angerührte Zement in eine Form von 20 mm Durchmesser und 1,9 mm Höhe gefüllt. In den noch weichen Zement wird ein V2A Draht (Remanit weich, Durchmesser 0,1 mm) zur späteren Aufhängung eingelegt, und die Form mit einem Deckglas verschlossen. 3 Minuten nach Anrührbeginn kommt der Prüfkörper in einen Thermostaten von 37°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit. Nach weiteren 57 Minuten, also 1 Stunde nach Anrührbeginn werden je 2 Körper herausgenommen und in einem tarierten Wägegglas gewogen. (Das Gewicht des Gläschens mit den 2 Prüfkörpern, abzüglich des Gewichtes des vorher gewogenen leeren Gläschens plus dem Gewicht der 2 V2A Drähte, ergibt das Gewicht der 2 Prüfkörper). Nach dem Wiegen werden die beiden Körper sofort in 50 ml destilliertes Wasser eingehängt, so daß sie völlig in das Wasser eintauchen, und dann für 7 Tage bei 37°C aufbewahrt. Nach dieser Zeit werden die Prüfkörper aus dem Wasser herausgenommen. Beim Herausnehmen ist die Oberfläche zu betrachten, auf ihr darf kein Zeichen einer Kristallbildung oder irgendeine andere Veränderung zu sehen sein. Die Körper werden dann mit bidestilliertem Wasser abgespritzt, um eventuelle Löslichkeitsprodukte mit ins Lösungswasser zu

überspülen. Das Lösungswasser wird dann quantitativ in eine vorher bei 150° C konstant gewogene Silberschale überspült.

Der Inhalt der Schale wird nun bei 100 - 110° C eingedampft und der Rückstand bei 150° C getrocknet. Die Gewichtskonstanz der Silberschale muß dann durch mindestens 3 Wägungen in einem Abstand von 1/2 Stunde belegt sein. Das Wiegen selbst muß sehr schnell erfolgen, da der Rückstand stark hygroskopisch ist. Aus dem Gewicht der leeren Silberschale und dem Gewicht der Silberschale plus Lösungsrückstand läßt sich der Gewichtsverlust der beiden Prüfkörper errechnen. Die Löslichkeit wird in Gewichts-Prozent angegeben und darf 0,3 % nicht überschreiten. Der Durchschnitt aus 2 Bestimmungen, also 2 Wiegegläsern mit je 2 Prüfkörpern, soll auf die nächsten 0,1 % aufgerundet werden.

Mathematisch-statistische Methodik

Zur Auswertung der Meßergebnisse werden folgende Formeln benötigt:

1. Berechnung des Mittelwertes

Die Berechnung des arithmetischen Mittels aus den verschiedenen Einzelwerten ergibt sich als

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i$$

dabei sind $\bar{X}$ = Mittelwert

X_i = Einzelwert und

n = Anzahl der Einzelwerte

2. Berechnung des Vertrauensbereichs des Mittelwertes

Die Berechnung des Vertrauensbereichs von Mittelwerten erfolgt nach folgender Formel:

$$\text{Vertrauensbereich des Mittelwertes} = \bar{X} \pm t \cdot S_{\bar{X}}$$

Hierbei ist $\bar{X}$ das arithmetische Mittel, $S_{\bar{X}}$ die Standardabweichung des Mittelwertes und t ein konstanter Wert, der sich nach der Anzahl der Meßergebnisse richtet.

Die Standardabweichung des Mittelwertes errechnet sich nach der Formel:

$$S_{\bar{X}} = \frac{S}{\sqrt{n}}$$

Die hierin auftretende Größe S ist die Standardabweichung; sie kennzeichnet die Streubreite einer Verteilung und wird folgendermaßen berechnet:

$$S = \sqrt{\frac{(X_1 - \bar{X})^2 + (X_2 - \bar{X})^2 + \dots + (X_n - \bar{X})^2}{n - 1}}$$

oder

$$S = \sqrt{\frac{SAQ}{n-1}}$$

SAQ ist eine Abkürzung für die Summe der Abweichungsquadrate

$$SAQ = \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2$$

Auf diese Weise sind alle Werte, die in der Formel zur Berechnung des Vertrauensbereiches von Mittelwerten erscheinen, bekannt. Durch den Vertrauensbereich des Mittelwertes ist der Bereich gekennzeichnet, in dem der Mittelwert des zugrunde liegenden Kollektivs zu vermuten ist. Vergleicht man zwei Meßreihen miteinander, so kann man dann von einem statistisch gesichertem Unterschied sprechen, wenn ein Mittelwert nicht im Vertrauensbereich des anderen liegt.

G E P R Ü F T E Z E M E N T E

Zement	batch-No. Pulver	batch-No. Flüssigkeit
Bayer Ph-Zement normalhärtend	11w, 11w, 10w*	2w, 2w, 2w
Bayer Ph-Zement schnellhärtend	12w, 12w, 12w	4w, 4w, 4w
Harvard Ph-Zement normalhärtend	816, 816, 816	401, 401, 401
Harvard Ph-Zement schnellhärtend	164, 164, 164	044, 044, 044
Tenet Ph-Zement	423, 423, 423	386, 386, 386
Fixodont Ph-Zement normalhärtend	EB4, EB4, EB4	CK1, CK1, CK1
Fixodont Ph-Zement schnellhärtend	DM2, DE2 EB10*	CC2, CC2, CC2

Tab. 2 Geprüfte Phosphat Zemente
Erklärung für batch-No.: Menge gleichartiger Zemente

*) Bei diesen Zementen war es nicht möglich, Pulver mit gleicher batch-Nummer zu erhalten; aus diesem Grund wurde das Pulver zwölf Stunden lang in einer Kugelmühle gemischt, nachdem vorher die Kugeln herausgenommen worden waren.

Durchgeführt wurden alle von der A.D.A. vorgeschriebenen Versuche, es wurde lediglich auf die Bestimmung des Arsengehaltes verzichtet, da der Arsengehalt der heutigen Phosphat Zemente schon vom Ausgangsmaterial her gesehen so gering ist, daß er mit den üblichen Methoden nicht mehr sicher zu erfassen ist.

Alle Zemente genügten den von der A.D.A. aufgestellten Bedingungen: die Flüssigkeiten waren wasserklar, und in der Flasche konnten keinerlei Ablagerungen oder Niederschläge festgestellt werden. Das Pulver war frei von Fremdkörpern und der Farbstoff war gleichmäßig verteilt. Nach dem Anrühren bildeten sich bei keinem Zement Klumpen oder Körner, ebensowenig gab kein Zement Gasblasen ab. Allen Packungen lag eine ausführliche Gebrauchsanweisung bei.

U N T E R S U C H U N G S E R G E B N I S S E

Standard-Konsistenz

Als erstes wurde die Bestimmung der Standard-Konsistenz, wie oben beschrieben, ausgeführt. Hierbei wurden für die einzelnen Zemente folgende Pulvermengen ermittelt, die mit 0,5 ml Flüssigkeit in der beschriebenen Weise vermischt, einen Scheibendurchmesser von 30 ± 1 mm ergaben.

Bayer Ph-Zement normalhärtend	1,5 g
Bayer Ph-Zement schnellhärtend	1,5 g
Harvard Ph-Zement normalhärtend	1,6 g
Harvard Ph-Zement schnellhärtend	1,55 g
Tenet Ph-Zement	1,4 g
Fixodont Ph-Zement normalhärtend	1,4 g
Fixodont Ph-Zement schnellhärtend	1,25 g

Alle Zemente ließen sich in 90 Sekunden gut anmischen, lediglich Bayer Ph-Zement normalhärtend war nach dem Anrühren noch geringfügig körnig und erreichte nicht die Homogenität der anderen Zemente.

Die Bestimmung der Standard-Konsistenz, sowie alle anderen Versuche, wurden in einem klimatisierten Raum ausgeführt; dabei betrug die Temperatur $23 \pm 2^{\circ}$ C, und die relative Luftfeuchtigkeit 55 - 75 %. Die als Standard-Konsistenz ermittelte Pulvermenge bildete die Grundlage für die folgenden Versuche.

Erhärtungszeit

Die Erhärtungszeit der Phosphat Zemente wurde mit der Gillmore-Nadel (Gewicht 454 g, mit einem Durchmesser des plangeschliffenen Nadelendes von 1,06 mm) ermittelt.

Für jedes der 7 Materialien wurden 3 Messungen ausgeführt, dabei ergab sich, wahrscheinlich infolge des Prüfabstandes von 15 Sekunden, keine Abweichung.

Die Erhärtungszeit betrug:

Bayer Ph-Zement normalhärtend	7 min, 15 sek
Bayer Ph-Zement schnellhärtend	6 min, 30 sek
Harvard Ph-Zement normalhärtend	7 min, 15 sek
Harvard Ph-Zement schnellhärtend	5 min, 30 sek
Tenet Ph-Zement	6 min, 15 sek
Fixodont Ph-Zement normalhärtend	5 min, 45 sek
Fixodont Ph-Zement schnellhärtend	5 min, 15 sek

Die Forderung, daß die Erhärtung innerhalb eines Zeitraumes von 4 bis 10 Minuten nach Anrührbeginn abgeschlossen sein muß, wurde von allen Zementen erfüllt.

Auffällig ist der geringe Unterschied in der Abbindezeit zwischen Fixodont normalhärtend und Fixodont schnellhärtend, sowie die relativ lange Erhärtungszeit von Bayer schnellhärtend.

EFFINGER, A. und FECHT, J. (1960) unterscheiden zwischen primärer Erhärtung, die sofort nach dem Anrühren einsetzt und abgeschlossen ist, wenn die Masse wie Tafelkreide bricht, und sekundärer Erhärtung, die erst im Laufe der folgenden Stunden und Tage eintritt und hauptsächlich auf chemischen Umbauvorgängen und Austauschprozessen beruht.

Bei dem Entfernen des Zementes aus dem Messingring wurde festgestellt, daß der Zement zwar an der Oberfläche schon erhärtet, im Inneren aber noch weich und verformbar war. Um festzustellen, wann nun die primäre Erhärtung tatsächlich abgeschlossen ist, wurde noch ein weiterer Versuch ausgeführt.

Hierzu wurde der in Standard-Konsistenz angerührte Zement in eine Form aus Silikonkautschuk mit einer stabförmigen Aussparung

gefüllt, und die Form mit einer Glasplatte abgedeckt. 3 Minuten nach Anrührbeginn kam die Form in einem Brutschrank mit einer konstanten Temperatur von 37°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit. Nach weiteren 2 Minuten, also nach insgesamt 5 Minuten vom Beginn des Anmischens an gerechnet, wurde der Zementstab vorsichtig aus der Form herausgenommen, verblieb jedoch im Brutschrank. Im Abstand von 15 Sekunden wurde jetzt geprüft, ob der Stab noch verformbar war. Die Erhärtungszeit wurde als abgeschlossen angesehen, wenn der Stab unter deutlichem Knacken zerbrach. Bei diesem Versuch wurden folgende Werte ermittelt:

Bayer Ph-Zement normalhärtend	9 min, 45 sek
Bayer Ph-Zement schnellhärtend	8 min, 30 sek
Harvard Ph-Zement normalhärtend	7 min, 45 sek
Harvard Ph-Zement schnellhärtend	6 min
Tenet Ph-Zement	6 min, 30 sek
Fixodont Ph-Zement normalhärtend	6 min, 45 sek
Fixodont Ph-Zement schnellhärtend	6 min, 15 sek

Druckfestigkeit

Die Herstellung der Prüfkörper zur Bestimmung der Druckfestigkeit wurde wie oben beschrieben ausgeführt. Um einen möglichst genauen Mittelwert zu erhalten, wurden 10 Prüfkörper je Zement anstatt der vorgeschriebenen 5 angefertigt.

Die eigentliche Prüfung erfolgte mit einer Prüfmaschine der Prüfmaschinen AG Zwick & Co., Einsingen bei Ulm (siehe Abb. 1).

Bei den ersten Prüfungen wurde eine sehr große Streuung der Ergebnisse innerhalb der einzelnen Materialien festgestellt. Eine vorgenommene Eichung ergab ein einwandfreies Funktionieren der Maschine.

Es wurde vermutet, daß die sehr starken Abweichungen der Ergebnisse auf der geringen Oberfläche des Prüfkörpers ($0,2826 \text{ cm}^2$) im Vergleich zur Oberfläche der Prüfteller des Druckgehänges beruhten. Aus diesem Grunde wurde der Prüfkörper noch einmal in eine genau parallel gearbeitete Druckbüchse eingespannt. Die so ausgeführten Versuche zeigten eine wesentlich geringere Streuung.

Bei folgenden Zementen lagen Meßergebnisse um mehr als 15 % unter dem Gesamtdurchschnitt aus 10 Messungen:

Bayer normalhärtend (1)	Bayer schnellhärtend (2)
Harvard normalhärtend (3)	Tenet (1)

Diese Werte wurden für die Berechnung des Durchschnitts - wie in "specification No. 8 for dental zinc phosphate cement" der American Dental Association vorgeschrieben - nicht berücksichtigt.

Folgende Durchschnittswerte, umgerechnet auf ein cm^2 , wurden ermittelt:

Zement		Druckfestigkeit in kg/cm^2
Bayer normalhärtend	(Ba.n.)	525
Bayer schnellhärtend	(Ba.s.)	400
Harvard normalhärtend	(H.n.)	1291
Harvard schnellhärtend	(H.s.)	969
Tenet		1430
Fixodont normalhärtend	(Fx.n.)	1187
Fixodont schnellhärtend	(Fx.s.)	1132

Tab. 3 Druckfestigkeit in kg/cm^2 nach 7-tägiger Lagerung in destilliertem Wasser

Die von der A.D.A. geforderte Druckfestigkeit nach 7 Tagen beträgt 840 kg/cm^2 . Dieser Wert wird von den beiden ersten Zementen nicht erreicht.

Siehe dazu graphische Darstellung.

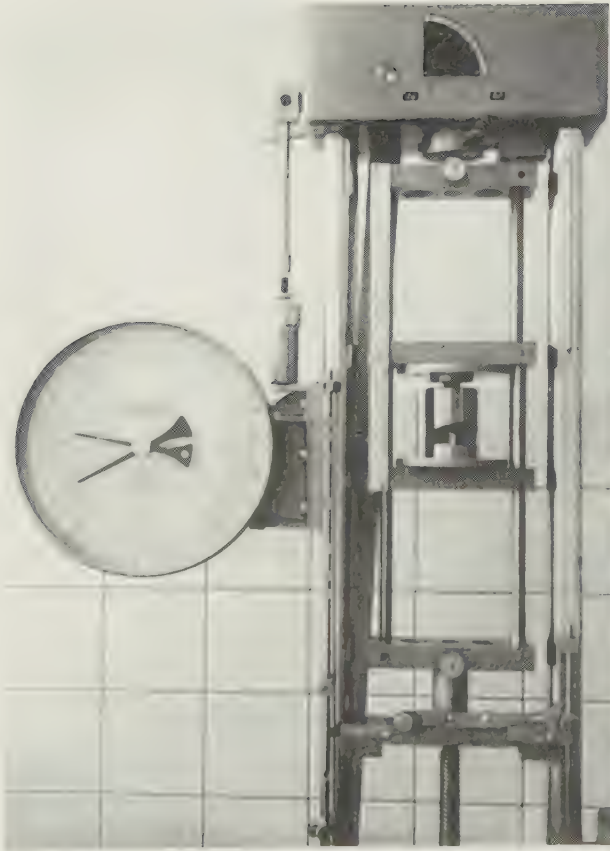
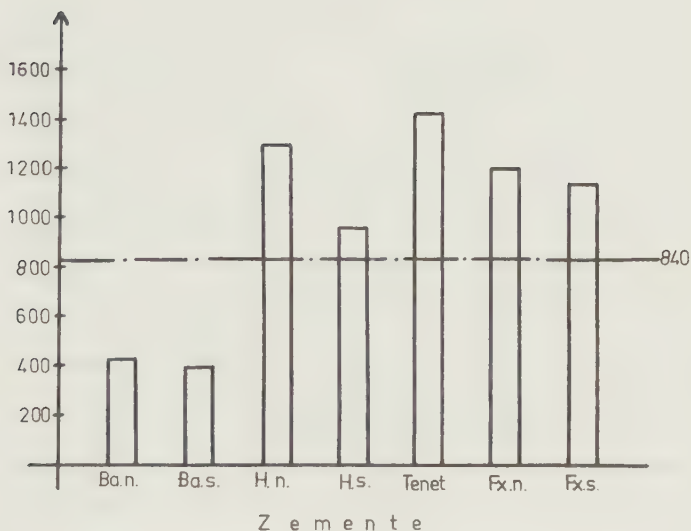


Abb. 1 Druckfestigkeitsprüfmaschine mit
Druckbüchse und eingespanntem Prüfkörper



Auf der Ordinate ist die Druckfestigkeit in kg/cm^2 eingetragen. Die durchgezogene Linie ist die Mindestforderung der A.D.A. nach 7 Tagen.

Statistische Auswertung

Diese Messungen wurden statistisch ausgewertet. Nach der oben beschriebenen Methode wurde der Vertrauensbereich der einzelnen Mittelwerte berechnet. Um eine genauere Aussage zu erhalten, wurden hierbei alle ermittelten Meßergebnisse - auch diejenigen, die um mehr als 15 % unter dem Gesamtdurchschnitt aus 10 Messungen liegen und die lt. A.D.A. Specification No. 8 nicht berücksichtigt werden sollen - verwendet.

Es handelt sich um folgende Einzelwerte:

Zement	Druckfestigkeit in kg/cm ²									
Bayer n.	566	584	444	496	496	620	478	496	496	496
Bayer s.	319	336	401	401	401	336	435	389	566	301
Harvard n.	1310	956	928	1257	1487	1274	777	1149	1204	1381
Harvard s.	867	850	1133	920	956	1133	885	1133	973	850
Tenet	1487	1504	1628	1575	1221	1416	1416	1397	1239	1150
Fixodont n.	885	1027	1204	1487	1310	1451	920	920	1133	991
Fixodont s.	1044	814	1027	1107	1345	991	1345	1062	885	1150

Tab. 4 Druckfestigkeit in kg/cm² nach 7-tägiger Lagerung in destilliertem Wasser (Einzelwerte)

Der Vertrauensbereich der Mittelwerte wurde nach der oben erklärten Formel:

$$\text{Vertrauensbereich} = \bar{X} \pm t_{0,01} \cdot S_{\bar{X}}$$

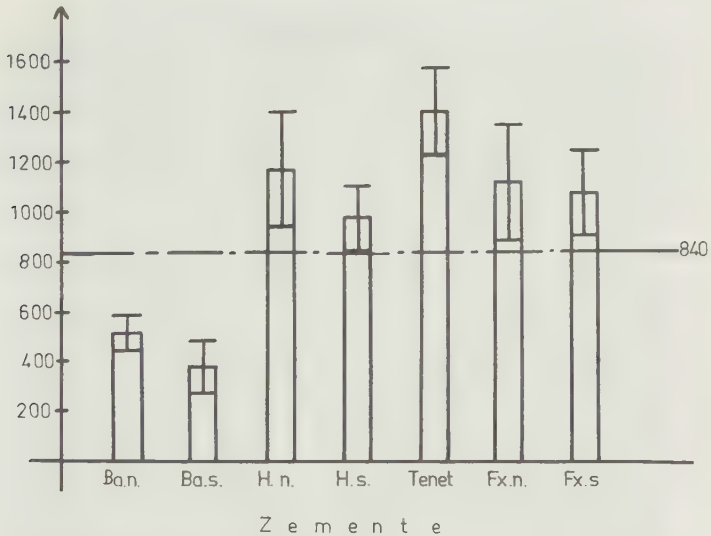
berechnet, wobei $t_{0,01}$ in diesem Fall einen Wert von 3,25 hatte.

Folgende Werte wurden errechnet:

Zement	Vertrauensbereich des Mittelwertes
Bayer normalhärtend	517 $\pm$ 55
Bayer schnellhärtend	388 $\pm$ 78
Harvard normalhärtend	1172 $\pm$ 228
Harvard schnellhärtend	970 $\pm$ 123
Tenet	1403 $\pm$ 161
Fixodont normalhärtend	1132 $\pm$ 229
Fixodont schnellhärtend	1077 $\pm$ 177

Tab. 5 Druckfestigkeit in kg/cm² nach 7-tägiger Lagerung in destilliertem Wasser. Vertrauensbereich des Mittelwertes aus 10 Einzelwerten.

Zur besseren Übersicht seien diese Werte graphisch dargestellt:



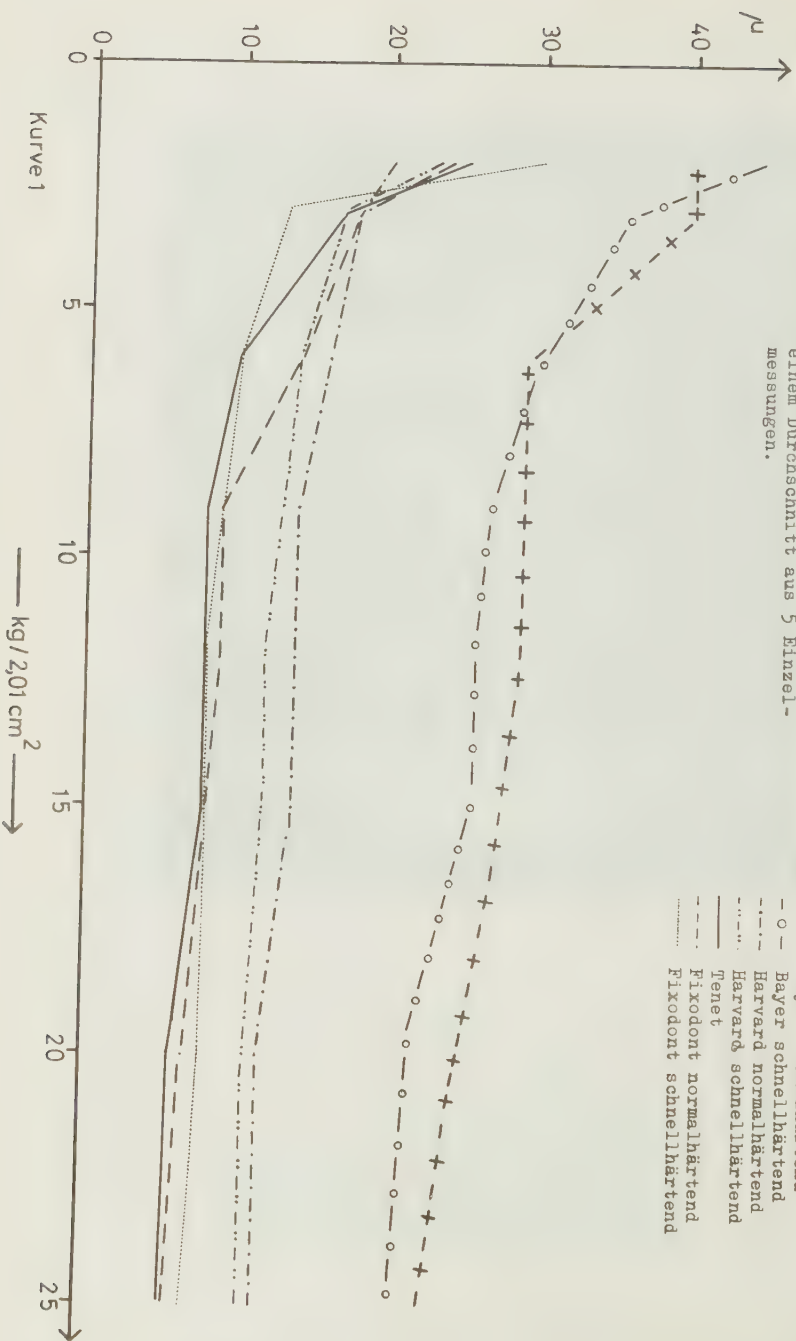
Auf der Ordinate ist die Druckfestigkeit in kg/cm^2 eingetragen. Die durchgezogene Linie entspricht der Mindestforderung der A.D.A. nach 7 Tagen.

Filmdicke

Die Filmdicke wurde auf einem eigens dazu konstruierten Prüfgerät bestimmt (siehe Abb. 2). Das Gerät besteht aus einem stabilen Metallsockel, der auf 4 Justierschrauben steht. Zwischen 3 Trägern ist das Hauptgewicht (15 kg) aufgehängt, welches an seiner Unterfläche die obere der Platten ($2,0096 \text{ cm}^2$), zwischen denen die Filmdicke gemessen wird, trägt. Die untere Platte ist direkt mit dem Metallsockel verbunden. Auf dem Hauptgewicht ist ein Teller zur Aufnahme von Zusatzgewichten angebracht. Beide, Gewicht und Teller sind über ein in Kugellager gelagertes Scharnier mit einem Hebelarm verbunden, der ein Laufgewicht trägt. Das Gewicht des

Filmdicke bei steigender Belastung
 Jeder Punkt der Kurve entspricht
 einem Durchschnitt aus 5 Einzel-
 messungen.

- Zemente:
- + - Bayer normalhärtend
 - o - Bayer schnellhärtend
 - - - Harvard normalhärtend
 - · - Harvard schnellhärtend
 - Tenet
 - - - Fixodont normalhärtend
 - Fixodont schnellhärtend



Die American Dental Association schreibt vor, die Filmdicke bei einem Druck von 15 kg/2,0 cm² zu messen. Die höchstzulässige Filmdicke ist 0,040 mm, dieser Wert wird von keinem der sieben Zemente überschritten, wenn sich auch innerhalb der verschiedenen Materialien sehr starke Unterschiede zeigen.

Die statistische Methode zur Untersuchung dieser Ergebnisse wäre die doppelte Varianz-Analyse. Hierauf wurde verzichtet, da aus der geringen Streuung der Einzelwerte sicher auf signifikante Unterschiede zwischen verschiedenen Drucken und den einzelnen Fabrikaten geschlossen werden kann.

Löslichkeit und Verwitterung

Die Bestimmung der Löslichkeit und Verwitterung wurde in der oben beschriebenen Art und Weise ausgeführt. Es wurden für jeden Zement 2 Bestimmungen mit je 2 Prüfkörpern vorgenommen, dabei wurden für die einzelnen Materialien folgende Werte ermittelt:

Zement	I. Bestimmung in Gew.-%	II. Bestimmung in Gew.-%	Durchschnitt in Gew.-%
Bayer n.	0,267 %	0,257 %	0,262 %
Bayer s.	0,193 %	0,179 %	0,186 %
Harvard n.	0,091 %	0,087 %	0,088 %
Harvard s.	0,050 %	0,047 %	0,048 %
Tenet	0,008 %	0,008 %	0,008 %
Fixodont n.	0,033 %	0,031 %	0,032 %
Fixodont s.	0,033 %	0,035 %	0,034 %

Tab. 7 Löslichkeit nach 7 Tagen in Gewichts-Prozent

Gemäß der A.D.A. Spezifikation Nr. 8 darf die Löslichkeit in Gewichts-Prozent den Wert von 0,30 nicht überschreiten. Diese Forderung wurde von allen Materialien erfüllt. Bei der Betrachtung der Ergebnisse sind jedoch starke Unterschiede innerhalb der geprüften Zemente festzustellen. Die ermittelten Werte bewegen sich zwischen 0,008 % (Tenet) und 0,267 % (Bayer normalhärtend).

WEITERE UNTERSUCHUNGEN

Zusätzlich zu den oben beschriebenen, nach den A.D.A.-Vorschriften ausgeführten Versuchen, wurde noch eine Reihe weiterer Prüfungen zur Bestimmung der physikalischen Eigenschaften der untersuchten Materialien durchgeführt. Zuerst wurden Untersuchungen durchgeführt, um festzustellen, welche Faktoren die Filmdicke beeinflussen. Hierzu wurde die Filmdicke in Abhängigkeit vom Belastungszeitpunkt, in Abhängigkeit von dem Pulver-Flüssigkeitsverhältnis und in Abhängigkeit von der angerührten Zementmenge bestimmt.

Um festzustellen, wie lange die Materialien verarbeitbar sind, wurde ihre Plastizität (Methode E. BAUMANN und G. BEHAM, Fa. Vivadent - pers. Mitteilung) ermittelt und um zu prüfen inwieweit die einzelnen Zemente die von KNAPPWOST, A. (1959) geforderte Porenfreiheit aufweisen, wurde der von E. BAUMANN und O. HINDERER (pers. Mitteilung) angegebene Färbeversuch durchgeführt.

Filmdicke in Abhängigkeit vom Belastungszeitpunkt

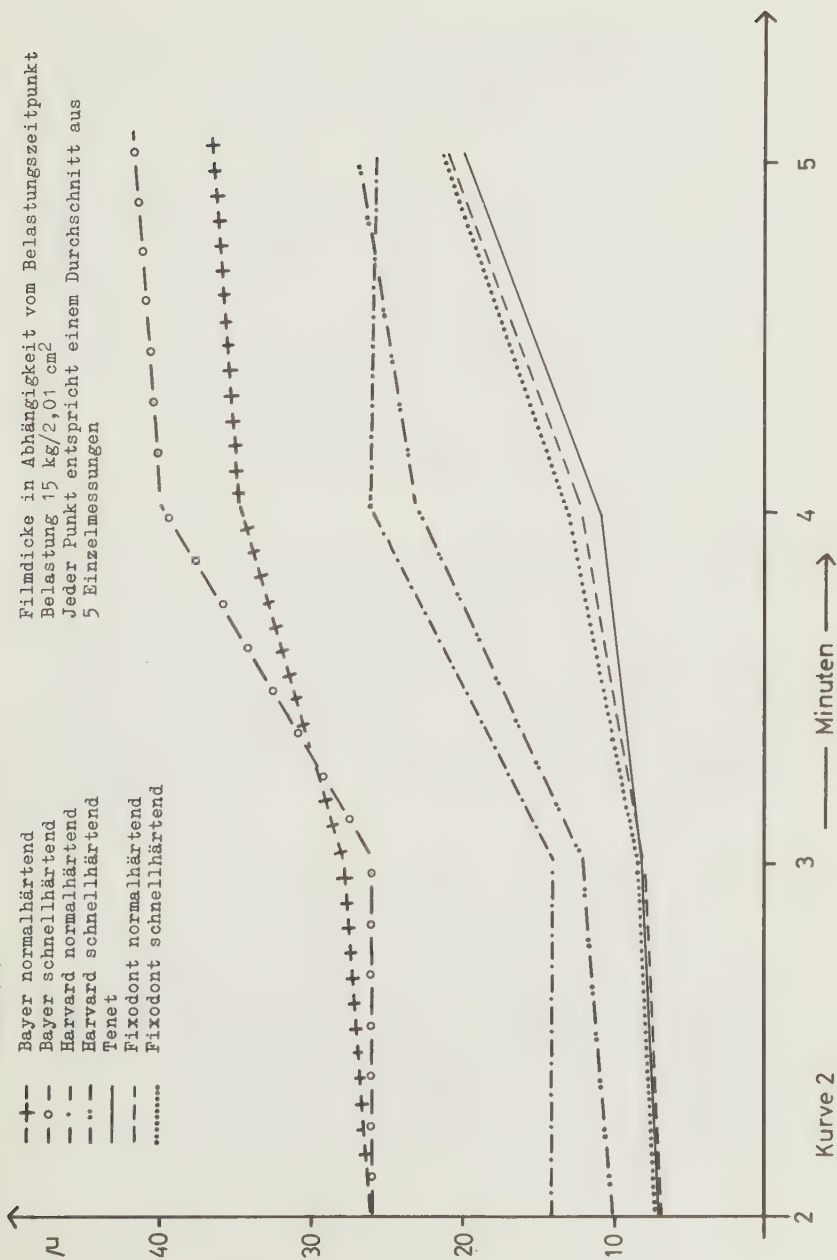
Die Filmdicke wurde auf dem oben beschriebenen Prüfgerät ermittelt; es wurde bei einer Belastung von $15 \text{ kg}/2,0 \text{ cm}^2$ geprüft. Die Zementmischung wurde nach verschiedenen Zeitabständen, vom Anrührbeginn an gerechnet, belastet. Für jeden Versuch wurden 5 Messungen ausgeführt und der Durchschnitt auf 0,001 mm aufgerundet.

Folgende Werte wurden ermittelt:

Zemente:

- + Bayer normalhärtend
- o Bayer schnellhärtend
- Harvard normalhärtend
- Harvard schnellhärtend
- Tenet
- Fixodont normalhärtend
- Fixodont schnellhärtend

Filmdicke in Abhängigkeit vom Belastungszeitpunkt
Belastung 15 kg/2,01 cm²
Jeder Punkt entspricht einem Durchschnitt aus
5 Einzelmessungen



Zement	nach folgender Zeit belastet			
	2 min	3 min	4 min	5 min
Bayer n.	26	28	35	37
Bayer s.	26	26	40	42
Harvard n.	14	14	26	26
Harvard s.	11	12	23	27
Tenet	7	8	11	20
Fixodont n.	7	8	12	21
Fixodont s.	7	8	13	21

Tab. 8 Filmdicke in 0,001 mm bei 15 kg/2,0 cm² in
Abhängigkeit vom Belastungszeitpunkt.
Durchschnitt aus 5 Messungen auf 0,001 mm
aufgerundet.

Vergleicht man die gefundenen Werte untereinander, so findet man, daß der Belastungszeitpunkt, der ja dem Verarbeitungszeitpunkt in der Praxis entspricht, eine wesentliche Rolle spielt.

Bei den ersten 4 Materialien steigt die Filmdicke schon zwischen 3 und 4 Minuten beträchtlich an - teilweise fast um das Doppelte - während bei den 3 letzten Zementen, besonders aber bei Tenet und Fixodont normalhärtend, erst oberhalb von 4 Minuten eine starke Zunahme der Filmdicke, verglichen mit dem Wert bei 3 Minuten, festzustellen ist.

Filmdicke in Abhängigkeit vom Pulver-Flüssigkeitsverhältnis

Um festzustellen, inwieweit Abweichungen von dem als Standard-Konsistenz ermittelten Pulver-Flüssigkeitsverhältnis, die ja in der Praxis unvermeidbar sind, Einfluß auf die Filmdicke haben, wurde das Mischungsverhältnis geändert und dann die Filmdicke nach der beschriebenen Methode geprüft. Es wurde nach 3 Minuten mit 15 kg/2,0 cm² belastet.

Ausgehend von der als Standard-Konsistenz bestimmten Pulvermenge wurde einmal 10 % weniger und einmal 10 % mehr Pulver mit 0,5 ml Flüssigkeit vermischt.

Folgende Werte wurden gemessen:

Zement	Filmdicke in 0,001 mm bei folgender Pulvermenge in Prozent, bezogen auf Standard-Konsistenz		
	90 %	100 %	110 %
Bayer n.	26	28	30
Bayer s.	25	26	27
Harvard n.	13	14	15
Harvard s.	10	12	13
Tenet	7	8	8
Fixodont n.	8	8	11
Fixodont s.	7	8	8

Tab. 9 Filmdicke in Abhängigkeit vom Verhältnis Pulver Flüssigkeit, Durchschnitt aus 3 Messungen auf 0,001 mm aufgerundet.

Verglichen mit der Filmdicke, die der in Standard-Konsistenz angerührte Zement aufweist, zeigen sich bei Änderung des Mischungsverhältnisses nur sehr geringe Unterschiede innerhalb des einzelnen Materials.

Da die Zementmenge, die einer vollen Standard-Konsistenz entspricht, in der Praxis nur selten benötigt wird, wurden Versuche mit weniger Zement gemacht. Es wurden Portionen angerührt, die einer halben und einer viertel Standard-Konsistenz entsprachen. Die Anrührtechnik war die gleiche wie die für eine volle Standard-Konsistenz, so daß die geringere Menge entsprechend intensiver durchgespatelt werden konnte. Die daraufhin unternommenen Filmdicken-Bestimmungen zeigten jedoch keine wesentlichen Unterschiede.

Hierzu ist jedoch zu bemerken, daß vor der Durchführung aller Versuche der Erlernung einer exakten Anrührtechnik große Bedeutung beigemessen wurde.

Für alle Versuche wurde eine äußerst intensiv durchgespatelte Zementmischung verwandt, so daß auch durch Anrühren kleinerer Mengen die Homogenität der Mischung nicht mehr gesteigert werden konnte und deshalb in der Filmdicke auch nicht zum Ausdruck kommen kann.

Bestimmung der Plastizität

In der Arbeit von BLOCK, G. (1959) ist eine Methode zur Bestimmung der Plastizität angegeben; nach dieser Methode wurden Messungen ausgeführt, um zu ermitteln, wie lange die untersuchten Phosphat-Zemente plastisch bzw. verarbeitbar sind.

Es wurde in Standard-Konsistenz angerührt, $0,5 \text{ cm}^3$ der Masse abgemessen, auf eine Glasplatte ausgestoßen und nach einer bestimmten Zeit mit 120 g belastet. Der Durchmesser der dadurch entstandenen Scheibe wurde gemessen und als Maß für die Plastizität betrachtet.

Folgende Werte wurden gemessen:

Zement	Durchmesser der Zementscheibe in mm nach folgender Zeit						
	2 min	2 1/2 min	3 min	3 1/2 min	4 min	4 1/2 min	5 min
Bayer n.	34	32	31	27	26	22	20
Bayer s.	38	36	31	31	29	26	23
Harvard n.	35	32	31	29	27	25	22
Harvard s.	35	34	31	28	24	23	20
Tenet	35	32	30	26	26	25	21
Fixodont n.	34	33	30	28	24	20	unter 20
Fixodont s.	34	34	30	27	24	19	unter 20

Tab. 10 Plastizität in Abhängigkeit von der Zeit.
Durchschnitt aus 3 Messungen auf 1 mm aufgerundet.

Bestimmung der Farbeindringtiefe

Wie KNAPPWOST, A. (1950) in seinen Untersuchungen feststellt, ist eine wesentliche Forderung an einen guten Phosphat-Zement eine genügende Porenfreiheit, da sonst der durch Phosphatasen des Speichels oder durch Bakterien katalysierte Abbauprozess auch im Inneren der Zementmasse abläuft und diese nach und nach unterminiert. Diese Porenfreiheit wurde durch den nachfolgend beschriebenen Färbeversuch geprüft.

In Anlehnung an E. BAUMANN und O. HINDERER (pers. Mitteilung) wurde der in Standard-Konsistenz angerührte Zement in zerlegbare Hohlformen von 6 mm Durchmesser mit 12 mm Höhe gefüllt. 3 Minuten nach Anrührbeginn kam die Form dann in einen Thermostaten von 37° C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit, in dem sie weitere 57 Minuten verblieb. Danach wurde der Zementkörper aus der Form herausgenommen und sofort in eine Farblösung eingelegt, in der er bei Zimmertemperatur gelagert wurde. Nach einer bestimmten Zeit wurde er herausgenommen, gespalten und die Farbeindringtiefe gemessen. Die Farbeindringtiefe wurde in Methylenblau-Lösung (Löffler'sche Lösung) und in einer 1 %-igen Säure-Fuchsin-Lösung bestimmt. Die Farbeindringtiefe wurde nach 3 Tagen, nach 7 Tagen, nach 1 Monat und nach 6 Monaten bestimmt; dabei ergaben sich folgende Werte:

Zement	Lagerungszeit			
	3 Tage	7 Tage	1 Monat	6 Monate
Bayer n.	2,0 mm	2,2 mm	v.d.*	v.d.
Bayer s.	2,5 mm	v.d.	v.d.	v.d.
Harvard n.	0,3 mm	0,3 mm	0,8 mm	1,5 mm
Harvard s.	1,0 mm	1,3 mm	v.d.	v.d.
Tenet	0*	0	0	0
Fixodont n.	0	0	0	0
Fixodont s.	0	0	0	0,5 mm

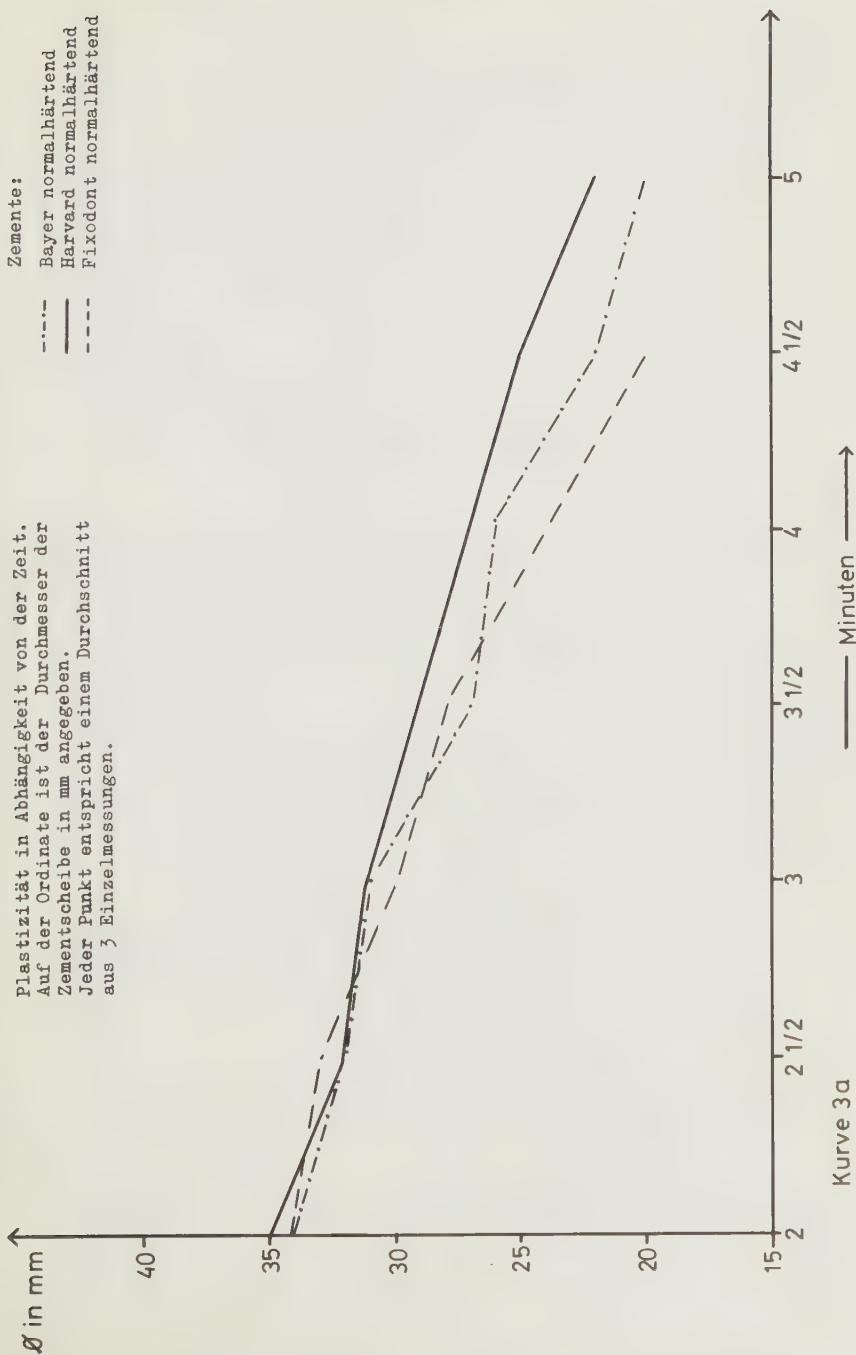
Tab. 11 Farbeindringung nach obenstehender Lagerung
in Methylenblau-Lösung.

*) v.d. = völlig durchdrungen

0 = kein Eindringen

Plastizität in Abhängigkeit von der Zeit.
 Auf der Ordinate ist der Durchmesser der
 Zementscheibe in mm angegeben.
 Jeder Punkt entspricht einem Durchschnitt
 aus 3 Einzelmessungen.

Zemente:
 - - - - Bayer normalhärtend
 - - - - Harvard normalhärtend
 - - - - Fixodont normalhärtend

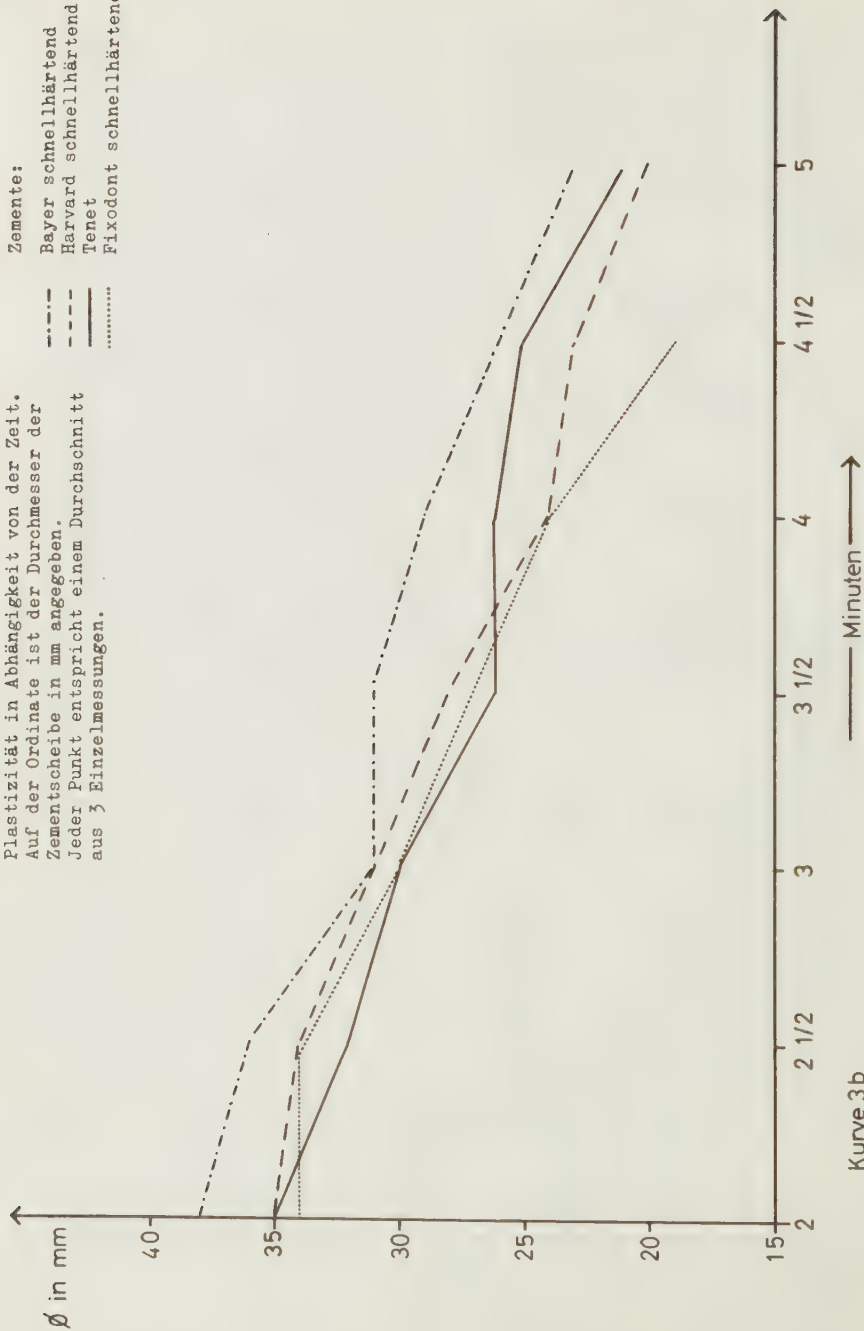


Kurve 3a

Plastizität in Abhängigkeit von der Zeit.
 Auf der Ordinate ist der Durchmesser der
 Zementscheibe in mm angegeben.
 Jeder Punkt entspricht einem Durchschnitt
 aus 3 Einzelmessungen.

Zemente:

- Bayer schnellhärtend
- Harvard schnellhärtend
- Tenet
- Fixodont schnellhärtend



Kurve 3b

Zement	Lagerungszeit			
	3 Tage	7 Tage	1 Monat	7 Monate
Bayer n.	v.d.*	v.d.	v.d.	v.d.
Bayer s.	v.d.	v.d.	v.d.	v.d.
Harvard n.	1,5 mm	2,9 mm	v.d.	v.d.
Harvard s.	2,5 mm	v.d.	v.d.	v.d.
Tenet	0*	0	0	0
Fixodont n.	0	0	0	0
Fixodont s.	0	0	0	0,3 mm

Tab. 12 Farbeindringung nach obenstehender Lagerung in
1 %-iger Säure-Fuchsin-Lösung.

Beim Vergleich der Ergebnisse zeigen sich gewaltige Unterschiede: die Zemente Tenet und Fixodont normalhärtend zeigen nach 6-monatiger Lagerung in jeder der beiden Lösungen kein Eindringen des Farbstoffes, während andere Zemente bereits nach 3-tägiger Lagerung in der 1 %-igen Säure-Fuchsin-Lösung völlig durchdrungen sind.

Interessant ist die Tatsache, daß ein Unterschied zwischen der Lagerung in Methylenblau-Lösung und 1 %-iger Säure-Fuchsin-Lösung besteht. Dieser Unterschied ist besonders auffällig bei Harvard normalhärtend.

Man sollte also die Farbeindringung nicht nur in einer basischen Lösung (Methylenblau), sondern auch in einer sauren Lösung prüfen.

*) v.d. = völlig durchdrungen

0 = kein Eindringen

BESTIMMUNG DER KORNGRÖSSENVERTEILUNG

In einer Veröffentlichung über Prüfungsvorschriften für zahnärztliche Werkstoffe schlägt WEIKART, P. (1949) die Bestimmung der Korngröße des Zementpulvers vor. Das Zementpulver soll auf einem Objektträger mit Glycerin verrieben werden und dann unter dem Mikroskop mit Hilfe eines Okularmikrometers die Korngröße ermittelt werden. Die größten Körner dürfen 0,03 mm nicht überschreiten. Da mit dieser Methode immer nur ein geringer Pulveranteil untersucht werden kann, und aus diesem Grunde zwar Aussagen über die maximale Korngröße, aber keine Aussagen über eine genaue Korngrößenverteilung innerhalb des Zementpulvers gemacht werden können, wurden andere Methoden zur Korngrößenanalyse angewandt.

Der Korngrößenanalysator System Holderbank

Zuerst wurden alle sieben Zemente mit Hilfe des Korngrößenanalysators System Holderbank der Maschinenfabrik Bühler in Uzwil/SG Schweiz untersucht. Zuerst eine Beschreibung der Arbeitsweise (vgl. Abb. 3).

Apparatur und Arbeitsweise

Versetzt man einen Hohlzylinder in Rotation, so rotiert die in ihm eingeschlossene Luftmasse infolge der Wandrauhigkeit mit. Wird nun ein Zementpartikel in Achsnähe des rotierenden Zylinders aufgegeben, so wird es durch die Zentrifugalkraft gegen die Innenwand des Zylinders geschleudert und bleibt dort haften. Die einzelnen Zementpartikel beschreiben hierbei eine ihrer Masse entsprechende Bahn und zwar bewegt sich ein großes Teilchen auf einer stark geöffneten spiralförmigen Bahn und ein kleines Teilchen auf einer engen Spiralbahn. Ein großes Teilchen benötigt also weniger Zeit als

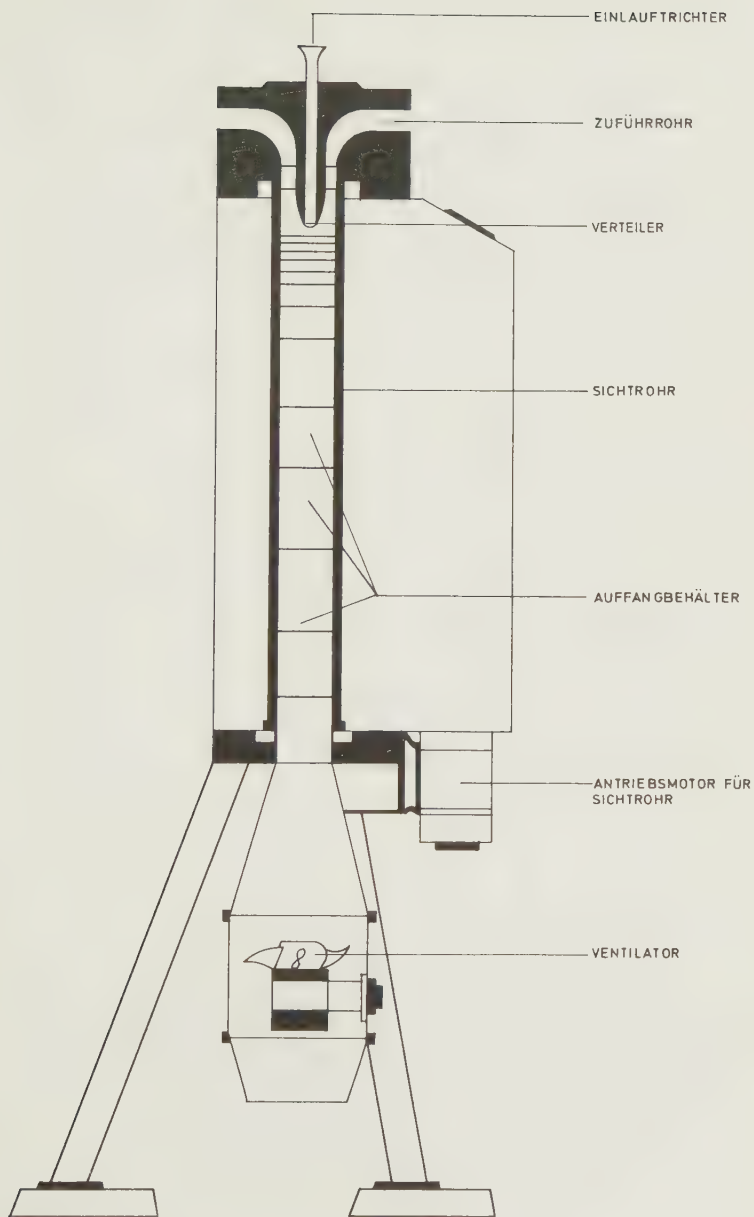


Abb. 3

KORNGRÖSSENANALYSATOR SYSTEM HOLDERBANK

ein kleineres Teilchen, um von der Achse zur Innenwand des Zylinders zu gelangen.

Dadurch, daß man der Rotationsströmung mit Hilfe eines Ventilators eine Axialströmung überlagert, kann man ein Pulver längs der Innenwand des rotierenden Zylinders der Korngröße nach sortieren, denn die größten Körner werden entsprechend ihrer hohen Radialgeschwindigkeit im oberen Teil des Zylinders abgelagert, während die feinsten Partikel erst in Nähe des unteren Zylinderendes niedergeschlagen werden (vgl. Abb.4).

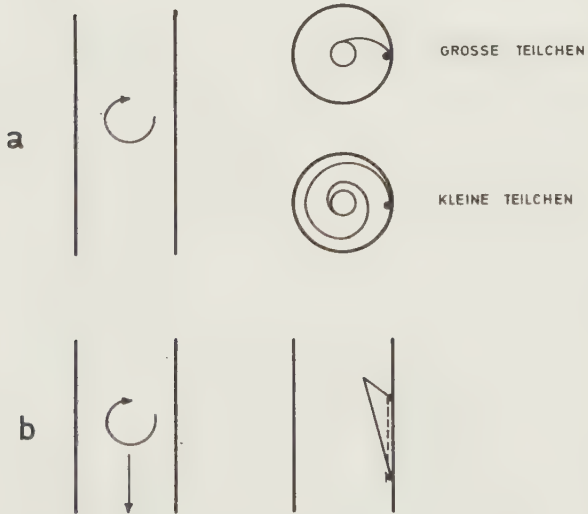


Abb. 4 Bewegung von Zementkörnern in einer rotierenden Luftströmung (a) und bei Überlagerung einer Axialströmung (b)

Der Analysator arbeitet in folgender Art und Weise

Durch einen Motor wird ein Hohlzylinder, der sogenannte Sicht-
raum angetrieben, ein Ventilator zieht die Luft in axialer
Richtung durch den Sichtraum. Das zu prüfende Material fließt
aus einem Trichter durch ein Rohr in den hochtourig rotieren-
den Verteiler, wo es durch feine radiale Bohrungen in den
Sichtraum geschleudert wird. Die einzelnen Kornfraktionen
werden im Sichtraum in siebzehn durchlaufend nummerierten Auf-
fangbehältern gesammelt. Die Auffangbehälter haben verschie-
dene Höhen und sind so geeicht, daß folgende Behälter folgen-
de Korngrößenfraktionen aufnehmen.

Korngröße in μ	Behälter Nr.
0 - 2	14, 15, 16, 17
2 - 4	12, 13
4 - 6	11
6 - 8	10
8 - 10	9
10 - 12	8
12 - 14	7
14 - 16	6
16 - 18	5
18 - 20	4
20 - 26	3
26 - 32	2
32 - 40	1

Eichung der Auffangbehälter

Das dem Verteiler aufgegebenes Material wird gewogen und als
Einwaage bezeichnet. Nach jeder Messung muß der Verteiler sorg-
fältig gereinigt und die Rückstände an Material gesammelt und
gewogen werden. Einwaage minus des im Verteiler zurückgeblie-
benen Zementes ist die tatsächlich analysierte Pulvermenge;

sie wird als effektive Einwaage bezeichnet. Ein Gewichtsanteil der feinsten Fraktion verläßt den Sichtraum durch den Ventilator. Dieser Verlust wird folgendermaßen bestimmt:

$$\text{Verlust} = \text{effektive Einwaage minus} \\ \text{Gewicht aller Fraktionen}$$

Dieser Verlust wird bei der Auswertung zur feinsten Fraktion dazugerechnet. Die Bestimmung des Gewichtsanteils jeder einzelnen Kornfraktion erfolgt durch Auswägen der einzelnen Auffangbehälter.

Von jedem Zement wurden ca. 2 Gramm Pulver analysiert, dabei wurden für die einzelnen Kornfraktionen folgende Gewichtsanteile ermittelt (vgl. Tab. 13).

Zemente	Ba.n.	Ba.s.	Ha.n.	Ha.s.	Te.	Fx.n.	Fx.s.
Kornfraktion in μ	Gewichtsanteile in Gramm						
0 - 2	0,0946	0,0753	0,0768	0,1268	0,1636	0,1767	0,1510
2 - 4	0,0993	0,0881	0,1001	0,1525	0,2449	0,2206	0,2357
4 - 6	0,1181	0,1617	0,1239	0,1604	0,2892	0,2965	0,2611
6 - 8	0,1362	0,1380	0,1695	0,1999	0,3378	0,3565	0,3156
8 - 10	0,1503	0,1625	0,2115	0,2398	0,3357	0,3494	0,3267
10 - 12	0,0991	0,0840	0,1505	0,1629	0,2244	0,1859	0,1762
12 - 14	0,0861	0,0953	0,1344	0,1300	0,1100	0,1133	0,1167
14 - 16	0,0742	0,0816	0,1170	0,1059	0,0949	0,0661	0,0744
16 - 18	0,0495	0,0543	0,0782	0,0680	0,0346	0,0321	0,0370
18 - 20	0,0621	0,0563	0,0820	0,0675	0,0222	0,0255	0,0304
20 - 26	0,2994	0,2913	0,3463	0,2736	0,0587	0,0849	0,1022
26 - 32	0,4006	0,3890	0,2602	0,1838	0,0321	0,0591	0,0779
32 - 40	0,2676	0,2906	0,0920	0,0659	0,0088	0,0213	0,0339
Gesamtmenge	1,9371	1,9680	1,9424	1,9370	1,9569	1,9870	1,9388

Tab. 13 Gewichtsanteile für die einzelnen Kornfraktionen, gemessen mit Korngrößenanalysator System Holderbank.

Wenn man diese Gewichtsanteile in Prozent der Gesamtmenge ausdrückt, so erhält man folgende Tabelle:

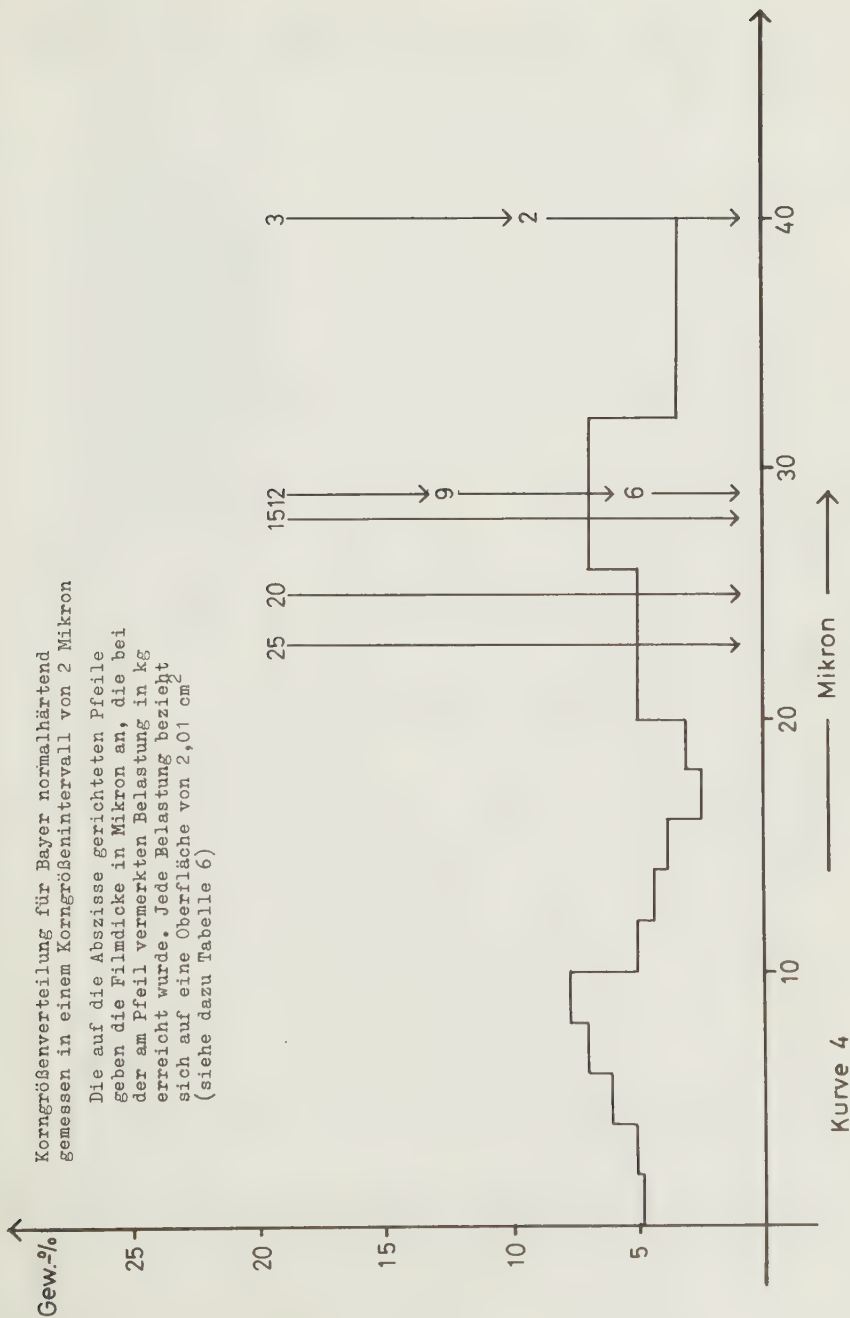
Zemente	Ba.n.	Ba.s.	Ha.n.	Ha.s.	Te.	Fx.n.	Fx.s.
Kornfraktion in μ	Gewichtsanteile in Prozent						
0 - 2	4,8835	3,8262	3,9538	6,5462	8,3601	8,8928	7,7883
2 - 4	5,1262	4,4766	5,1534	7,8729	12,5146	11,1021	12,1570
4 - 6	6,0967	8,2164	6,3787	8,2808	14,7784	14,9219	13,4670
6 - 8	7,0311	7,0121	8,7263	10,3200	17,2619	17,9416	16,2781
8 - 10	7,7590	8,2571	10,8885	12,3799	17,1546	17,5842	16,8506
10 - 12	5,1158	4,2682	7,7481	8,4099	11,4671	9,3558	9,0880
12 - 14	4,4447	4,8424	6,9192	6,7114	5,6211	5,7020	6,0191
14 - 16	3,8304	4,1463	6,0234	5,4672	4,8495	3,3266	3,8374
16 - 18	2,5553	2,7591	4,0259	3,5105	1,7681	1,5702	1,9083
18 - 20	3,2058	2,8607	4,2215	3,4847	1,1344	1,2833	1,5679
20 - 26	15,4560	14,8018	17,8284	14,1249	2,9996	4,2727	5,2713
26 - 32	20,6803	19,7662	13,3957	9,4889	1,6403	2,9743	4,0179
32 - 40	13,8144	14,7662	4,7364	3,4021	0,4496	1,0719	1,7485
Summe	99,9992	99,9993	99,9993	99,9994	99,9993	99,9994	99,9994

Tab. 14 Gewichtsanteile für die einzelnen Kornfraktionen in Prozent der Gesamtmenge, gemessen mit dem Korngrößenanalysator System Holderbank.

Die errechneten Gewichtsprozent für die einzelnen Kornfraktionen werden in Form einer Treppenkurve dargestellt. Hierbei werden auf der Abszisse die Korngrößen und auf der Ordinate die Gewichtsprozent in einem Intervall von 2 Mikron dargestellt. Hierbei ist zu beachten, daß jedes Intervall 2 Mikron beträgt; aus diesem Grunde müssen die Gewichtsprozent für die Bereiche 20 - 26 μ , 26 - 32 μ und 32 - 40 μ jeweils auf Bereiche von 2 μ umgerechnet werden, da anderenfalls die durch die Kurve eingeschlossene Fläche mehr als 100 % beträgt. Auf diese Weise erhält man folgende Kurven.

Korngrößenverteilung für Bayer normalhärtend
gemessen in einem Korngrößenintervall von 2 Mikron

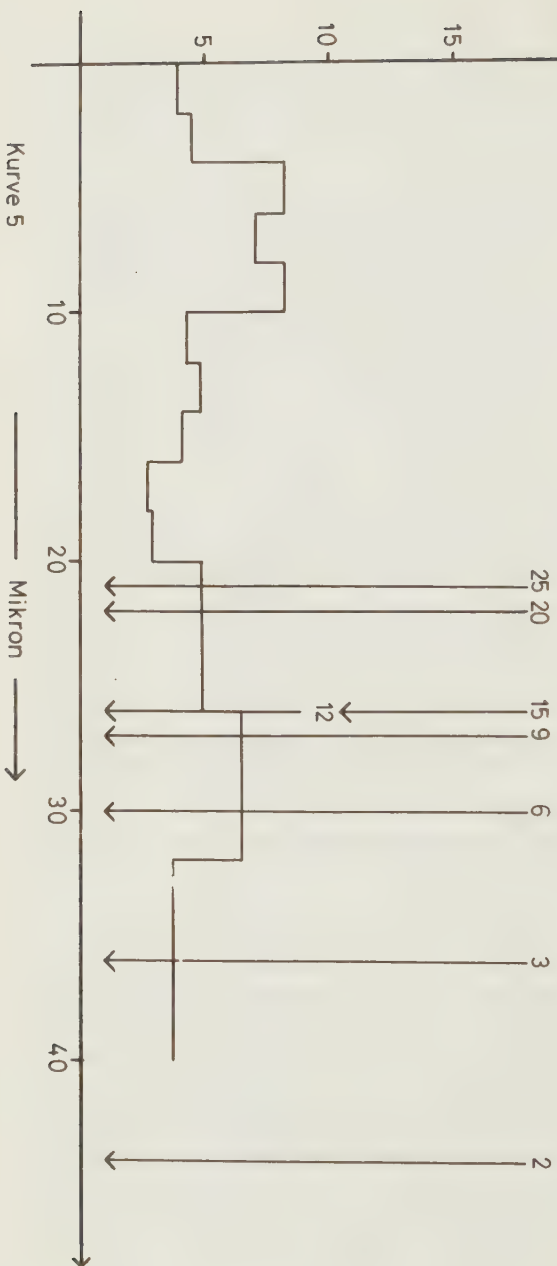
Die auf die Abszisse gerichteten Pfeile
geben die Filmdicke in Mikron an, die bei
der am Pfeil vermerkten Belastung in kg
erreicht wurde. Jede Belastung bezieht
sich auf eine Oberfläche von $2,01 \text{ cm}^2$
(siehe dazu Tabelle 6)

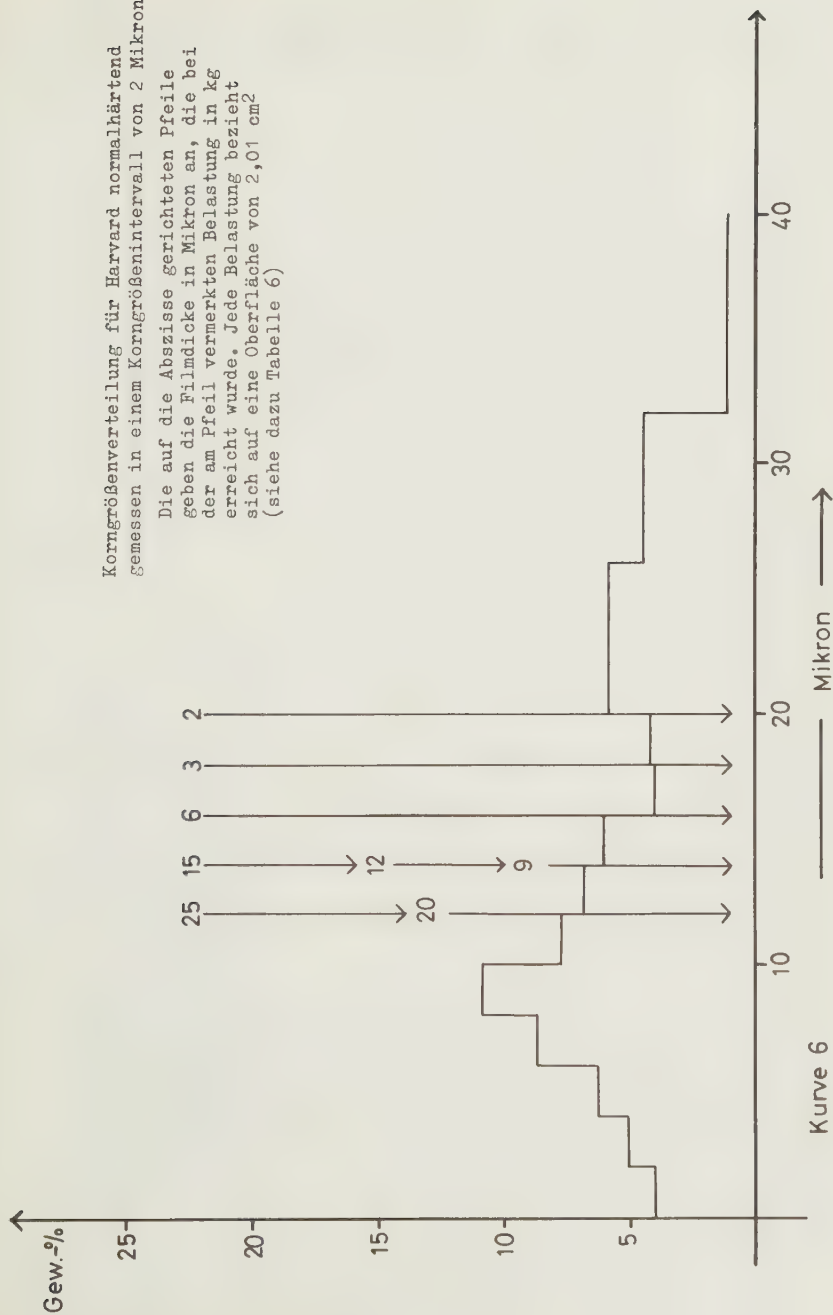


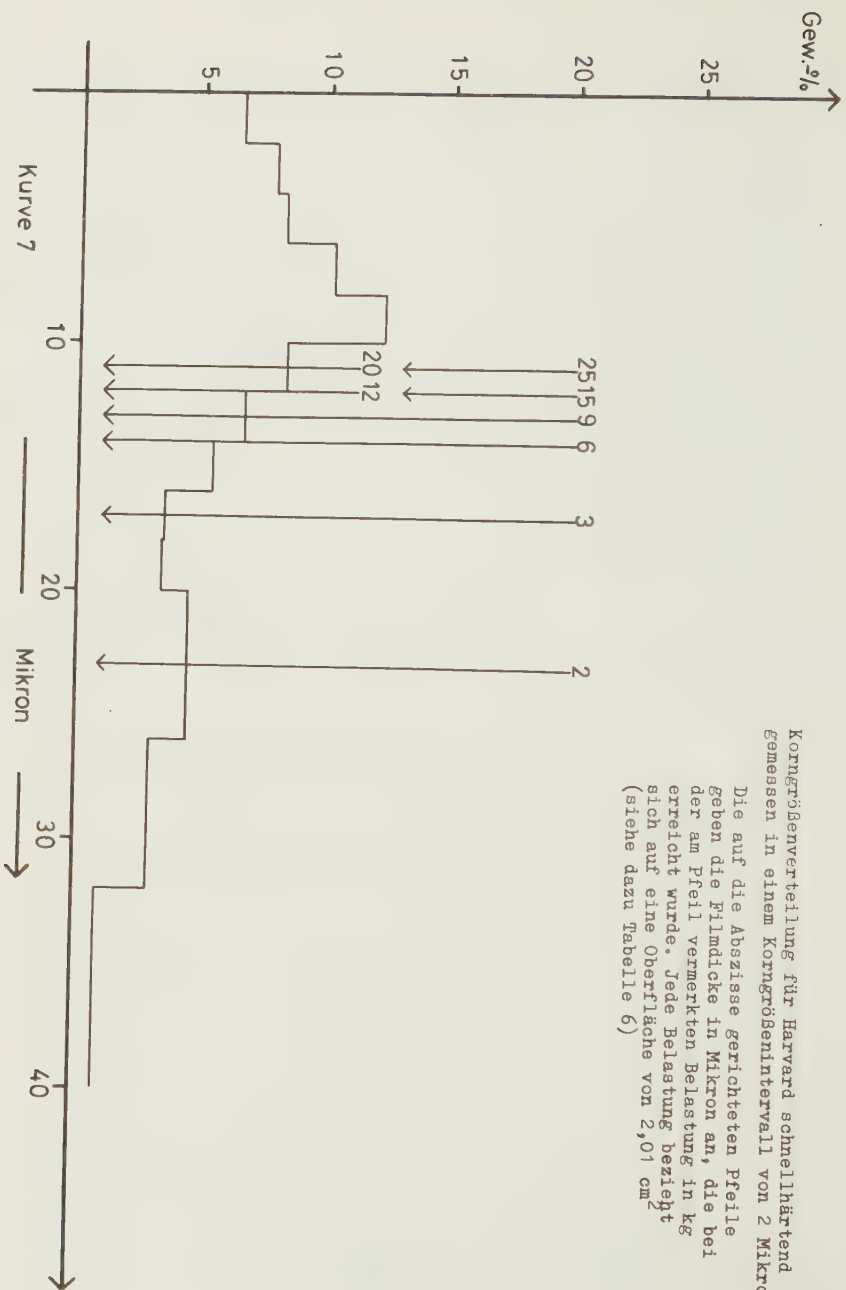
Gew.-%

Korngrößenverteilung für Bayer schnellhärtend
gemessen in einem Korngrößenintervall von 2 Mikron

Die auf die Abszisse gerichteten Pfeile
geben die Filmdicke in Mikron an, die bei
der am Pfeil vermerkten Belastung in kg
erreicht wurde. Jede Belastung bezieht
sich auf eine Oberfläche von $2,01 \text{ cm}^2$
(siehe dazu Tabelle 6)







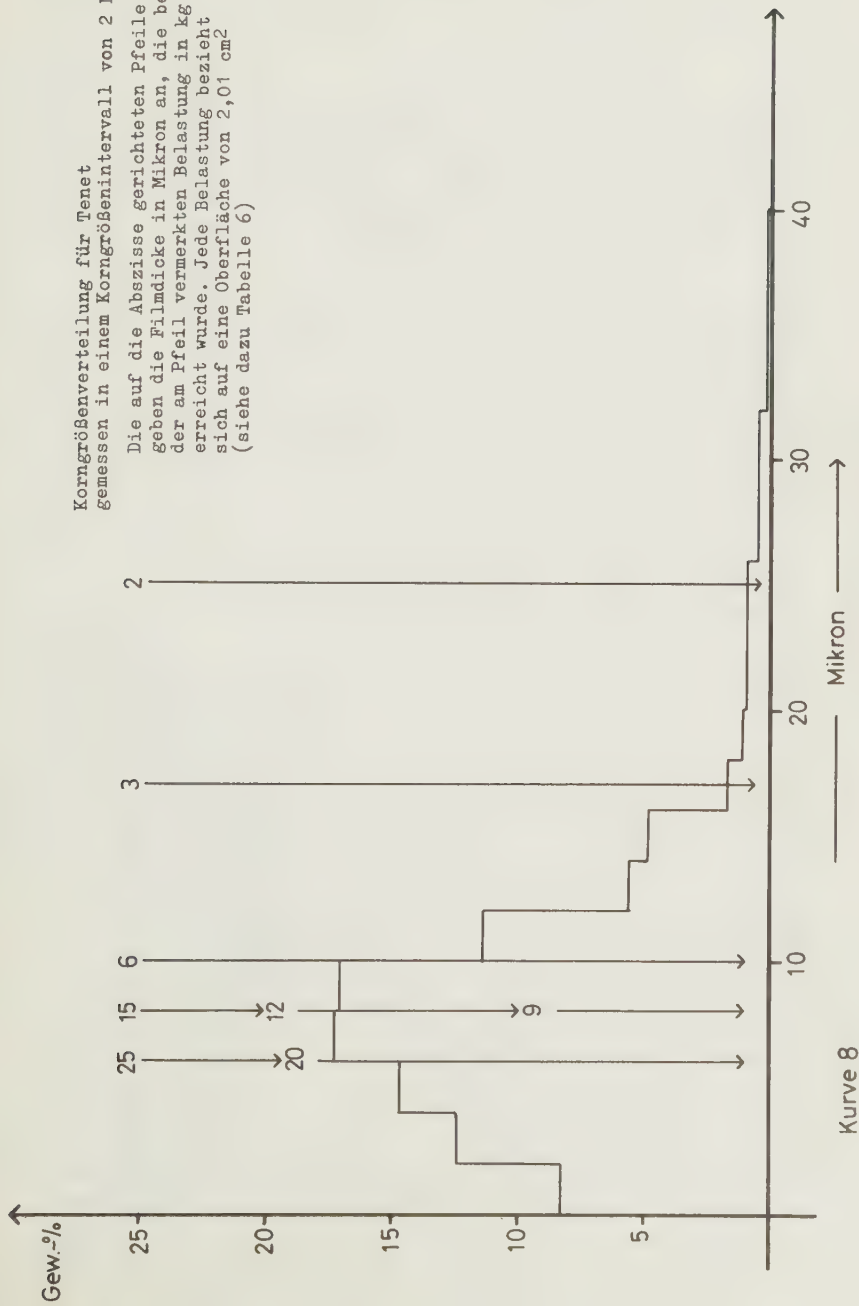
Korngrößenverteilung für Harward schnellhärtend
gemessen in einem Korngrößenintervall von 2 Mikron

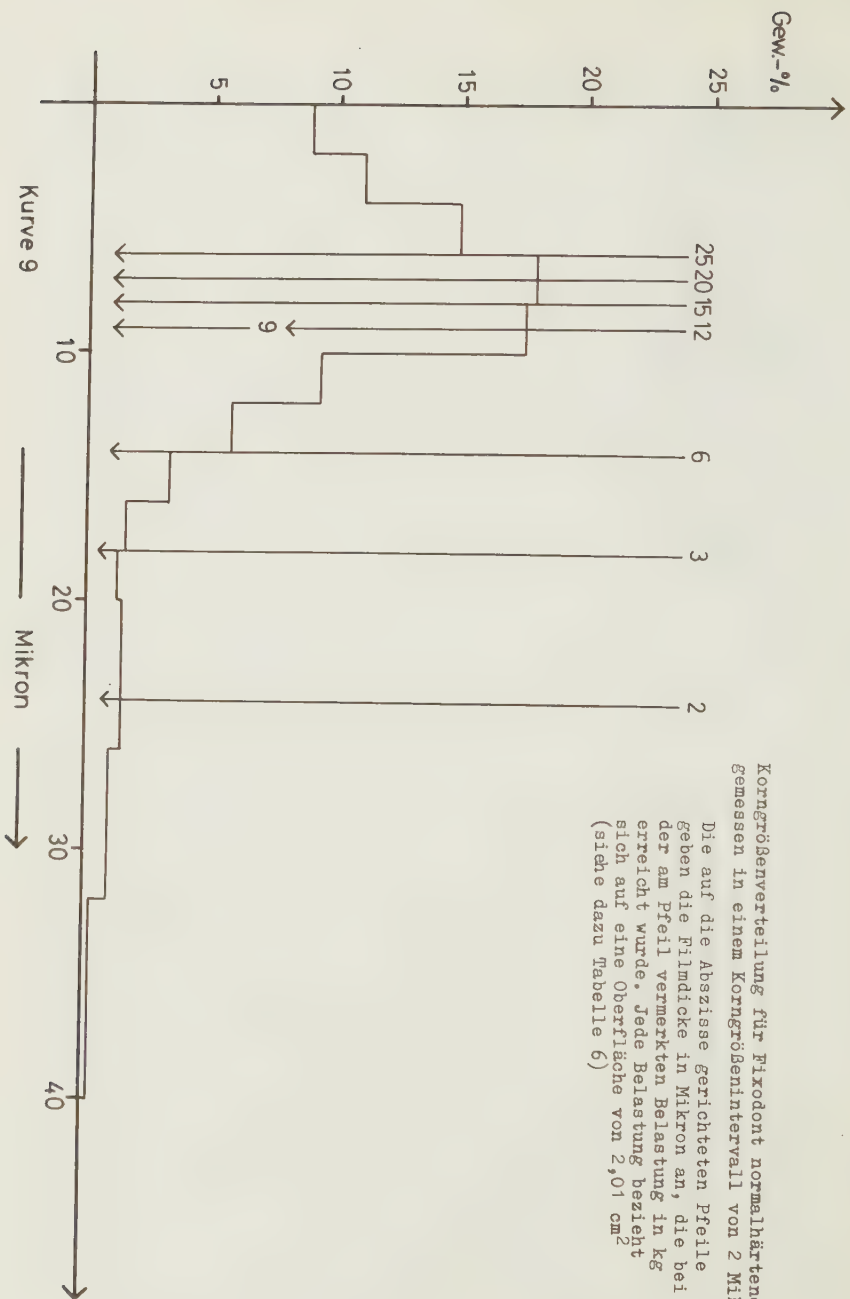
Die auf die Abszisse gerichteten Pfeile
geben die Filmdicke in Mikron an, die bei
der am Pfeil vermerkten Belastung in kg
erreicht wurde. Jede Belastung bezieht
sich auf eine Oberfläche von 2,01 cm²
(siehe dazu Tabelle 6)

Korngrößenverteilung für Tenet

gemessen in einem Korngrößenintervall von 2 Mikron

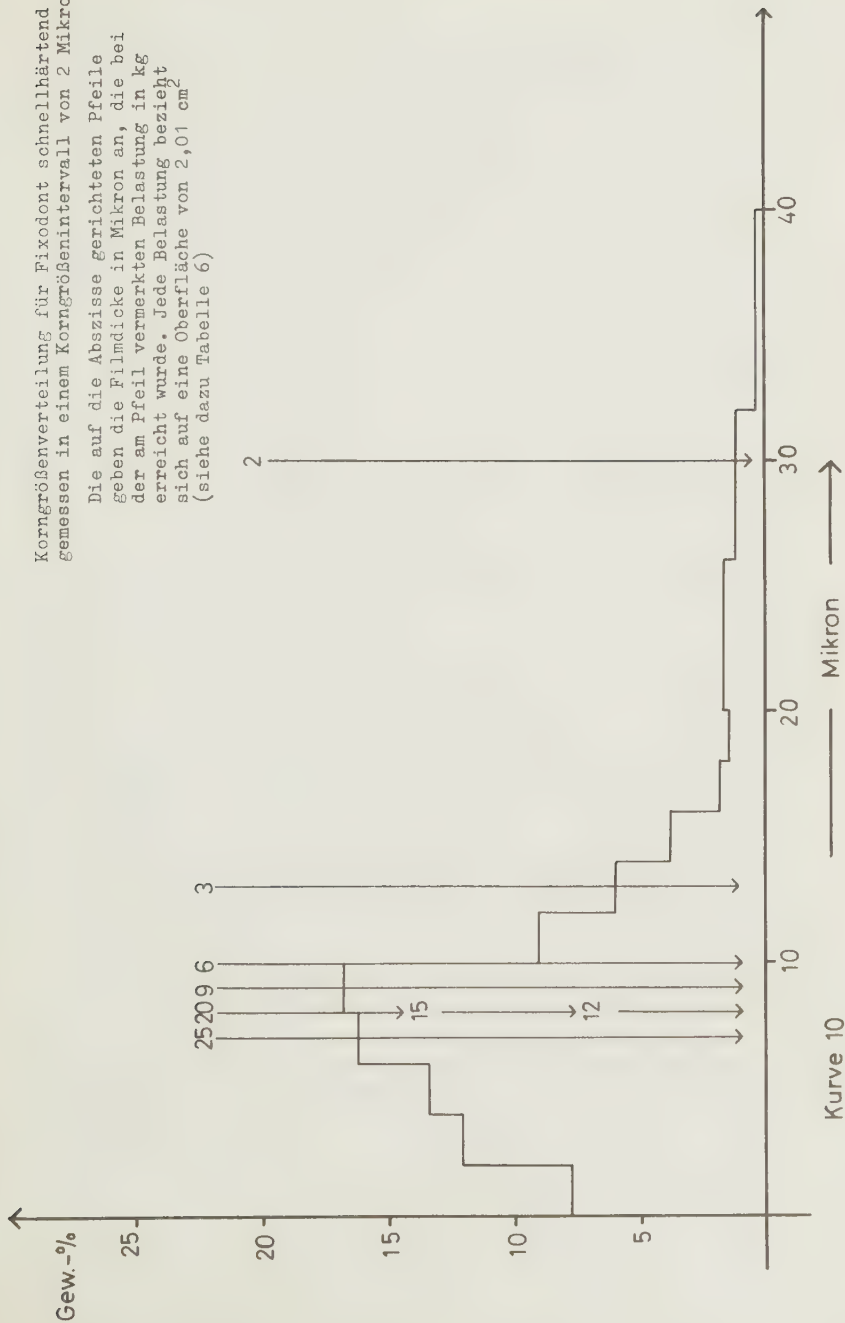
Die auf die Abszisse gerichteten Pfeile geben die Filmdicke in Mikron an, die bei der am Pfeil vermerkten Belastung in kg erreicht wurde. Jede Belastung bezieht sich auf eine Oberfläche von $2,01 \text{ cm}^2$ (siehe dazu Tabelle 6)





Korngrößenverteilung für Fixodont schnellhärtend
gemessen in einem Korngrößenintervall von 2 Mikron

Die auf die Abszisse gerichteten Pfeile
geben die Filmdicke in Mikron an, die bei
der am Pfeil vermerkten Belastung in kg
erreicht wurde. Jede Belastung bezieht
sich auf eine Oberfläche von $2,01 \text{ cm}^2$
(siehe dazu Tabelle 6)



Betrachtet man diese Kurven, so kann man einen deutlichen Unterschied in der Korngrößenverteilung der einzelnen Zemente feststellen. Die Korngrößenverteilungskurven der Zemente Bayer normalhärtend, Bayer schnellhärtend, Harvard normalhärtend und Harvard schnellhärtend weisen 2 Gipfel auf, während die der drei anderen Zemente - Tenet, Fixodont normalhärtend und Fixodont schnellhärtend - nur einen Gipfel aufweisen. Daraus ist zu schließen, daß bei den vier zuerst genannten Materialien ein erheblicher Anteil an großer und kleiner Körnung vorhanden ist; bei den anderen drei Zementen ist der Anteil an großen Körnern zwar auch vorhanden, er ist aber im Verhältnis zum Anteil der kleinen Körner wesentlich geringer.

In diese graphische Darstellungen wurde nun noch die Filmdicke bei verschiedener Belastung, bezogen auf eine Oberfläche von $2,01 \text{ cm}^2$, eingezeichnet (vgl. Tab. 6). Dabei wurde für jeden Druck ein Pfeil gezeichnet, der auf die dabei erreichte Filmdicke, gemessen in Mikron, zeigt. Jeder Pfeil entspricht also sowohl einer Belastung als auch einer durchschnittlichen Filmdicke aus fünf Einzelmessungen.

Es ist festzustellen, daß die Filmdicke mit steigender Belastung so lange ansteigt, bis ein entsprechend hoher Anteil an großen Körnern erreicht ist und dadurch ein weiteres Abfallen der Filmdicke verhindert wird. Bei den Zementen Bayer normalhärtend und Bayer schnellhärtend wird das Abfallen der Filmdicke durch den großen Anteil grober Körner schon innerhalb der großen Kornfraktionen gebremst; bei Harvard normalhärtend und Harvard schnellhärtend ist dies erst im Bereich der mittleren Kornfraktionen der Fall und bei Tenet, Fixodont normalhärtend sowie Fixodont schnellhärtend tritt dieser Vorgang erst im Bereich der feinen Korngrößen ein.

Man sieht hieraus, daß bei den sieben Materialien alle Korngrößen vertreten sind, nur ist die Verteilung der Korngrößen unterschiedlich.

Weiterhin ist festzustellen, daß einige wenige große Zementkörner keinen Einfluß auf die Filmdicke, bei entsprechender Belastung haben, sondern daß die Filmdicke von der Korngrößenverteilung abhängig ist.

Einzelne große Körner werden beim Anrühren des Zementes und beim Zementieren zerdrückt, und erst eine genügend große Zahl von Körnern setzt dem Zementationsdruck einen Widerstand entgegen und bestimmt dadurch die Dicke des Zementfilms. Man sieht also, daß nicht das Vorhandensein einer geringen Menge von Körnern, sondern die Verteilung der einzelnen Korngrößen einen Einfluß auf die Filmdicke hat.

Das Coulter-Counter Verfahren

Eine weitere Methode zur Durchführung von Korngrößenbestimmung ist das sogenannte Coulter-Counter Verfahren.

Dieses Verfahren arbeitet nach dem Prinzip der elektrischen Widerstandsänderung. Mit dem Coulter-Counter Verfahren werden Zahl und Größe von Teilchen gemessen, die in einem Elektrolyten aufgeschwemmt sind. Der Apparat besteht im wesentlichen aus einem Becherglas, dem sogenannten Probenbehälter, in den ein Glas mit einer kleinen Öffnung, der Apertur eintaucht. Weitere Bestandteile sind eine Skalenscheibe zur Einstellung des gewünschten Meßbereiches und ein digitales Zählwerk mit angeschlossenem Schreiber. Das zu prüfende Material wird in einem Elektrolyten aufgeschwemmt. An das Glas mit der Apertur wird dann ein Vakuum angelegt, so daß die Suspension durch die Apertur hindurchfließen muß. In der Apertur befinden sich zwei Elektroden, an denen eine Gleichspannung liegt. Wenn man nun an beide Elektroden eine bekannte Spannung anlegt, so haben beide in dem reinen Elektrolyten einen genau definierten Widerstand. Ein Teilchen, das durch die Apertur hindurchfließt, verdrängt nun sein Volumen an Elektrolyt, dadurch wird die Elektrolytkonzentration verändert, was wiederum eine Widerstandsänderung zur Folge hat. Diese Widerstandsänderung ist der Teilchen-

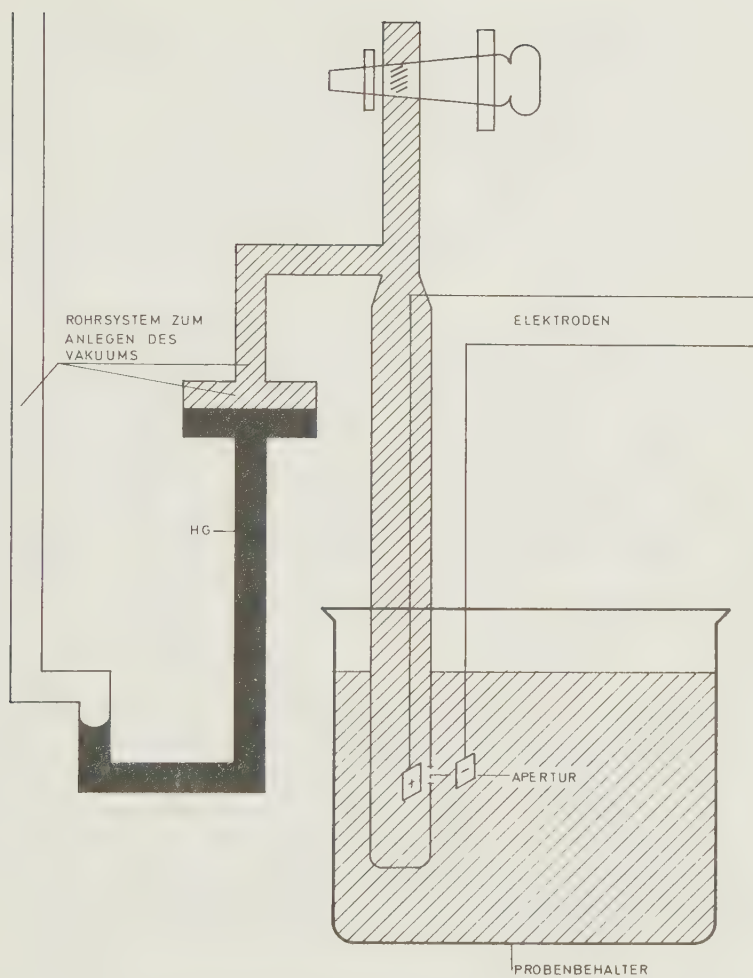


Abb. 5

VEREINFACHTES SCHEMA DES COULTER - COUNTER SYSTEMS

größe proportional, also eine Funktion der Teilchengröße. Da das Teilchen durch die Apertur hindurchschwimmt und nicht dort verweilt, ändert sich der Widerstand nur für kurze Zeit, es entsteht also ein Impuls. Die Widerstandsänderung ist also der Teilchengröße und die Zahl der Impulse der Teilchenzahl proportional. Durch entsprechend elektronische Schaltung werden diese Impulse verstärkt, gemessen und auf einem Digitalzähler gezählt. Mit Hilfe eines angeschlossenen Schreibers wird das Ergebnis registriert.

Mit dem Coulter-Counter können Teilchen im Bereich zwischen 0,3 und 500 Mikron gemessen werden. Grundvoraussetzung für eine korrekte Analyse ist eine gute Dispersion des Materials, die in unserem Falle in 5 %-iger Lithium-Chlorid-Methanol-Lösung im Ultraschallgerät erfolgte. Dieses Gerät stand uns leider nicht zur Verfügung. Aus diesem Grunde wurden von fünf Zementen Proben mit einer Kennziffer versehen und an die Herstellerfirma gesandt, in deren Kontrollaboratorium die Messungen durchgeführt wurden.

Es handelt sich hierbei um die Firma Coulter-Electronics Ltd., St. Albans, England.

Die Auswertung der Korngrößenanalysen erfolgt nach der sogenannten Summenverteilung. Die einzelnen Rückstandssummenverteilungen werden mit Hilfe graphischer Darstellungen bestimmt. Man kann den Begriff Rückstandssumme leicht am Beispiel einer Siebanalyse verstehen; man bezeichnet den Anteil der Körner, der nicht mehr durch das Sieb hindurchgeht als Rückstandssumme. Die Rückstandssummenverteilung gibt an, wieviel Prozent der Körnung kleiner sind als ein bestimmter Korndurchmesser.

Die Ergebnisse, die von der oben genannten Firma gemessen wurden, wurden nach dieser Methode ausgewertet, wobei sich folgende Werte ergaben.

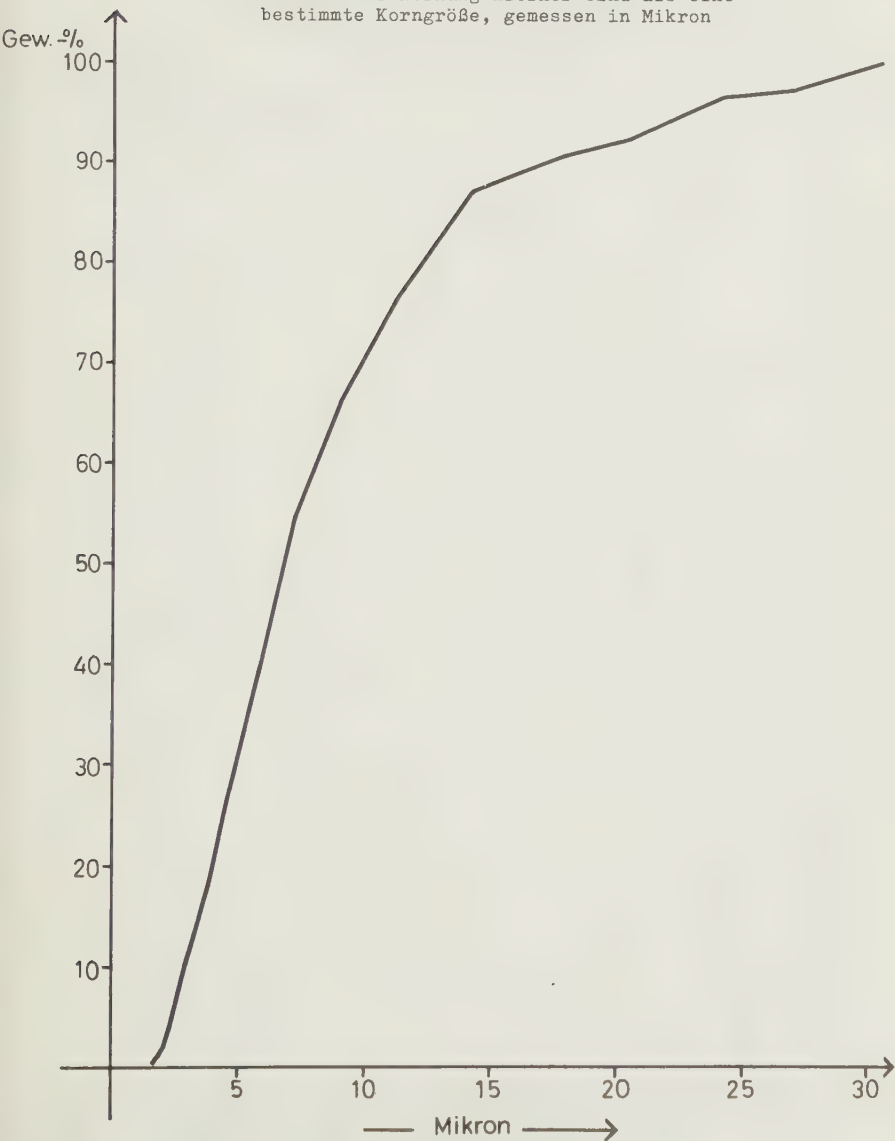
Korngröße D		Gew.-% unter Korngröße D			
in μ	Ba.s.	Ha.s.	Te.	Fx.n.	Fx.s.
38,4	/	/	100,0	/	/
30,5	100,0	100,0	99,466	100,0	100,0
27,0	97,4	99,0	97,3	97,4	99,367
24,2	96,6	98,7	96,9	96,8	98,8
20,4	92,2	98,2	96,1	94,3	97,6
17,8	90,7	96,7	95,5	90,2	95,9
14,2	87,0	92,4	91,4	83,6	94,0
11,2	76,3	83,4	87,2	80,1	90,3
8,95	66,0	68,6	73,8	75,0	82,1
7,15	54,5	49,9	55,3	63,5	68,2
5,7	39,3	35,3	31,8	43,7	46,0
4,6	27,6	22,4	16,0	22,7	24,3
3,79	18,1	14,3	7,8	9,6	10,5
3,20	13,0	5,05	4,2	4,1	5,0
2,83	10,0	3,7	2,9	2,4	2,64
2,25	3,6	0,93	1,8	0,31	0,55
2,0	2,00	0,53	1,4	0,11	0,14
1,79	1,04	0,05	0,4		0,05
1,59	0,32	0,03			

Tab. 15 Rückstandssummenverteilung in Gewichts-Prozent
gemessen mit dem Coulter-Counter.

Trägt man diese Werte in ein Koordinatensystem ein, so erhält man folgende Korngrößenverteilungskurven.

Rückstandssummenverteilung für Bayer schnellhärtend

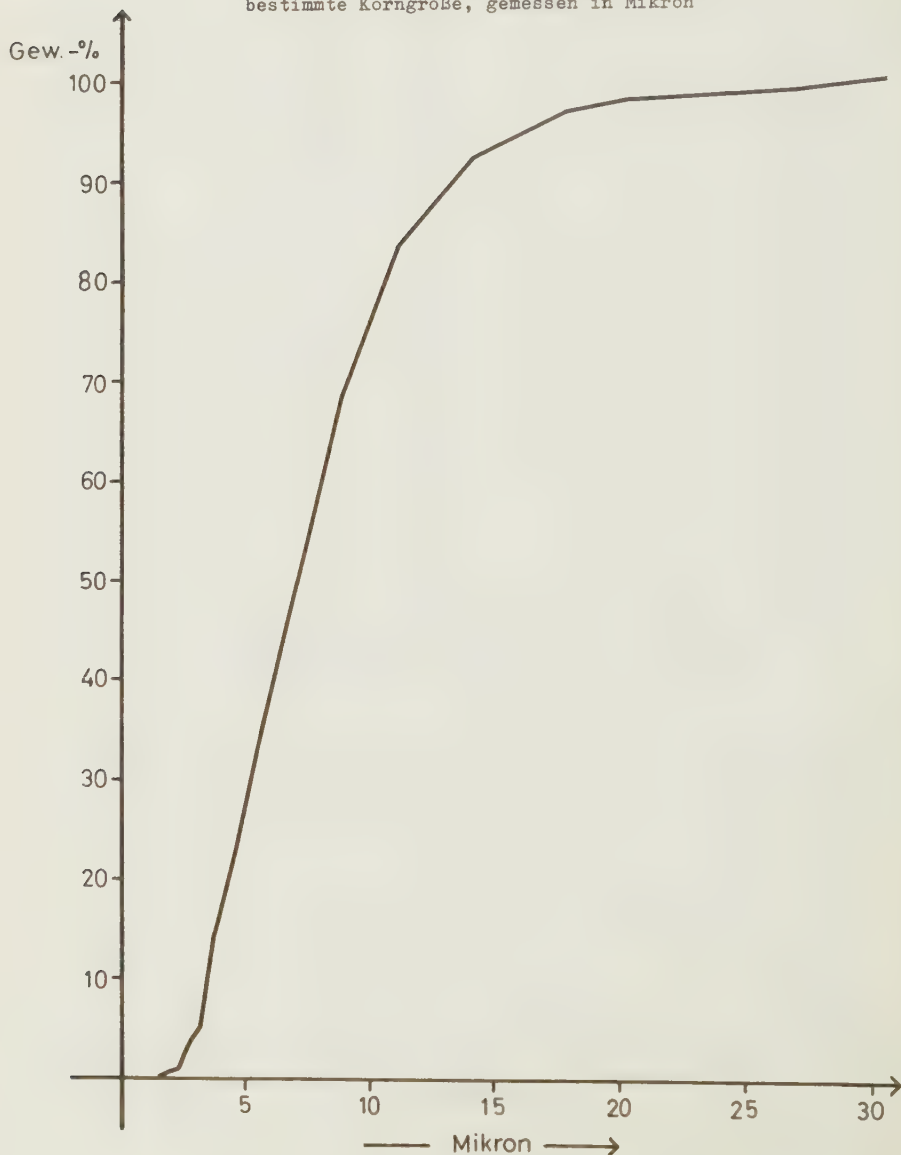
Jeder Punkt der Kurve gibt an, wieviel Prozent der Körnung kleiner sind als eine bestimmte Korngröße, gemessen in Mikron



Kurve 11

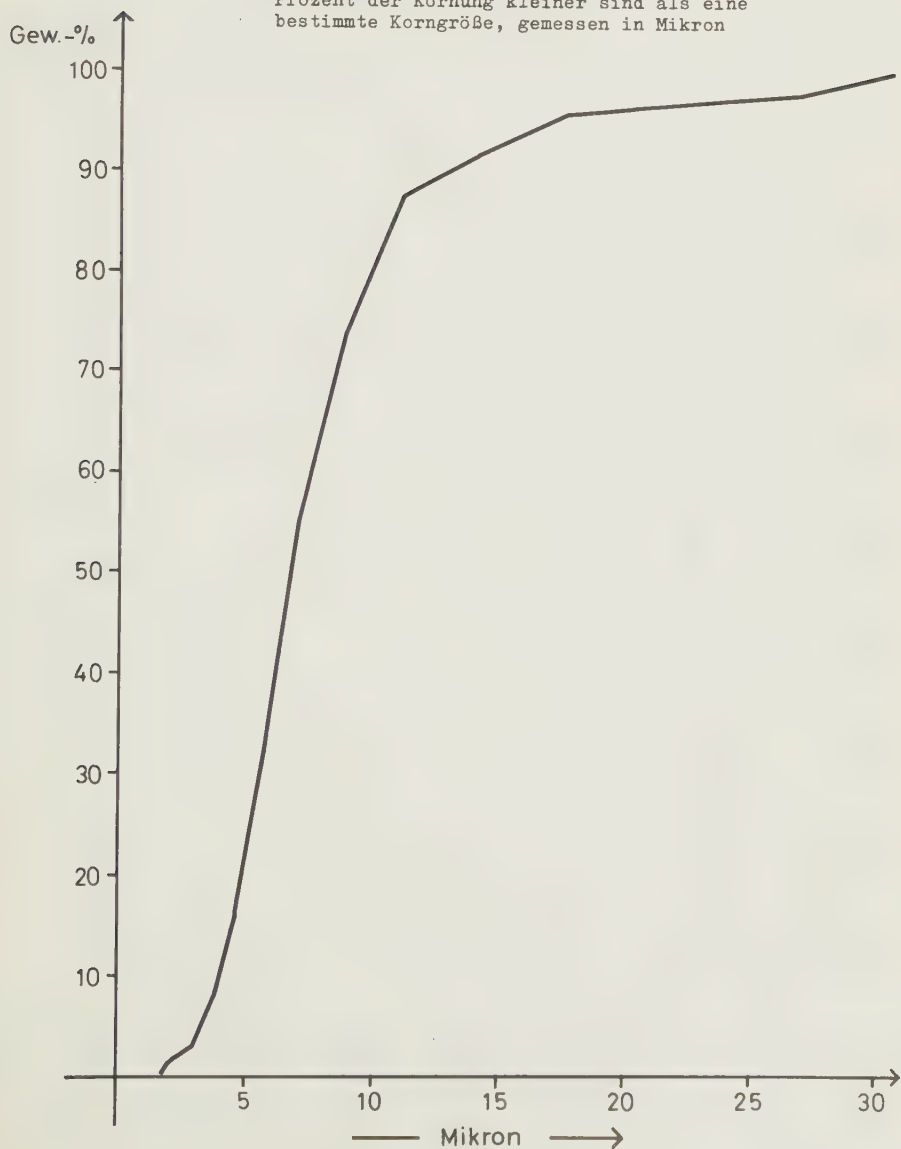
Rückstandssummenverteilung für Harvard schnellhärtend

Jeder Punkt der Kurve gibt an, wieviel Prozent der Körnung kleiner sind als eine bestimmte Korngröße, gemessen in Mikron



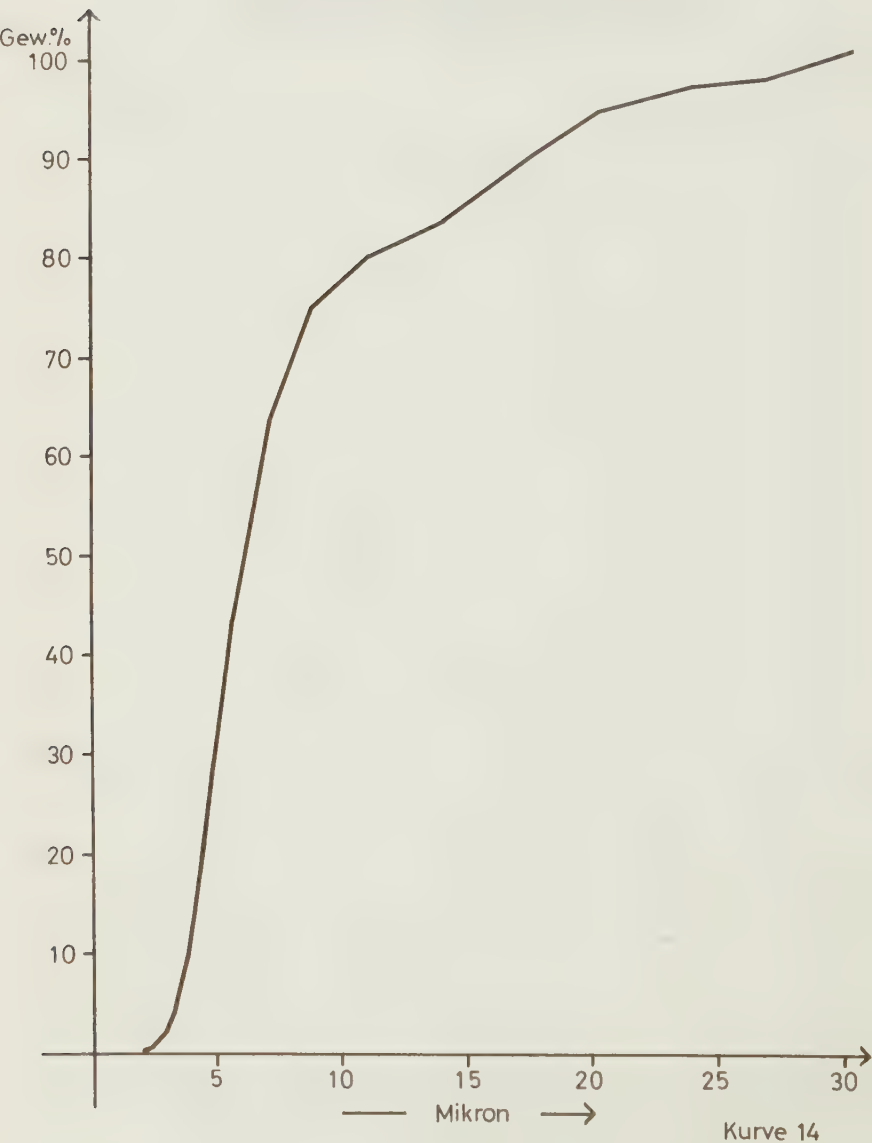
Rückstandssummenverteilung für Tenet

Jeder Punkt der Kurve gibt an, wieviel Prozent der Körnung kleiner sind als eine bestimmte Korngröße, gemessen in Mikron



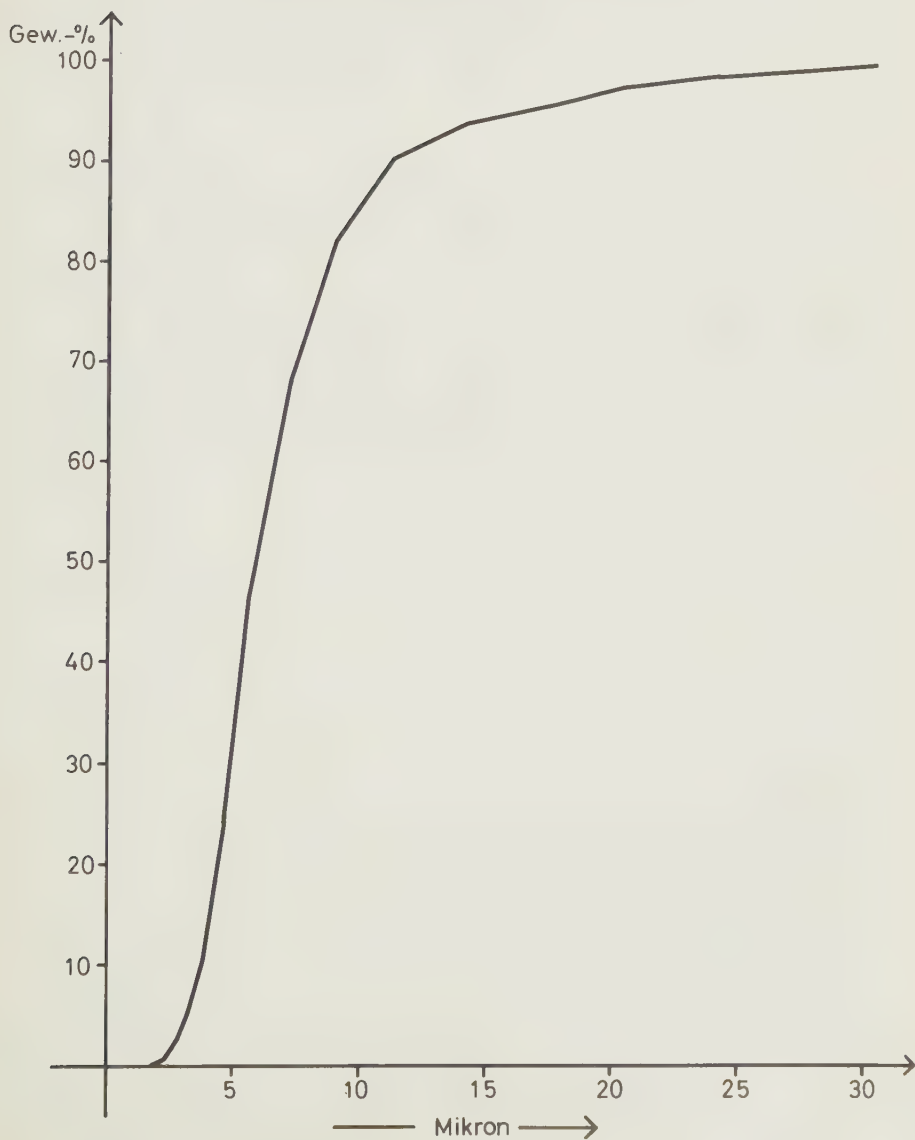
Rückstandssummenverteilung für Fixodont normalhärtend

Jeder Punkt der Kurve gibt an, wieviel
Prozent der Körnung kleiner sind als eine
bestimmte Korngröße, gemessen in Mikron



Rückstandssummenverteilung für Fixodont schnellhärtend

Jeder Punkt der Kurve gibt an, wieviel Prozent der Körnung kleiner sind als eine bestimmte Korngröße, gemessen in Mikron



Kurve 15

Aus diesen Kurven ist zu entnehmen, wieviel Prozent der Körnung kleiner sind als ein bestimmter Korndurchmesser. Da aber beide Verfahren zur Korngrößenanalyse miteinander verglichen werden sollen, ist es erforderlich, die Ergebnisse beider Verfahren in eine Form zu bringen, die einen Vergleich gestattet. Es wurde auf die oben angeführten Korngrößenverteilungskurven, die in Form einer Treppenkurve dargestellt sind, zurückgegriffen.

Hierbei konnten die Gewichtsanteile für die einzelnen Kornfraktionen in Prozent der Gesamtmenge, die mit dem Korngrößenanalysator System Holderbank gemessen wurden, direkt übernommen werden (vgl. Tab. 14).

Diese Anteile wurden für Korngrößenintervalle von jeweils 2 Mikron gemessen, und um die Werte, die nach dem Coulter-Counter System ermittelt wurden, damit vergleichen zu können, mußten auch diese Ergebnisse in dem gleichen Meßintervall, nämlich 2 Mikron ausgedrückt werden. Dies geschah durch Interpolieren der Werte aus den oben angeführten Rückstandssummenverteilungskurven.

Es ergaben sich folgende Werte:

Zemente	Ba.s.	Ha.s.	Te.	Fx.n.	Fx.s.
Kornfraktion in μ	Gewichtsanteile in Prozent				
0 - 2	2,0	0,53	1,4	0,11	0,14
2 - 4	18,0	15,97	8,6	13,34	13,96
4 - 6	22,0	21,6	26,5	34,0	36,8
6 - 8	18,0	20,7	27,4	21,5	24,0
8 - 10	10,7	16,7	15,6	8,3	11,1
10 - 12	8,3	10,3	8,3	3,5	5,3
12 - 14	7,2	5,9	2,9	2,3	2,4
14 - 16	2,7	2,8	1,8	3,6	1,1
16 - 18	1,9	2,5	2,5	3,7	1,2
18 - 20	1,0	0,9	0,5	3,2	1,2
20 - 22	2,4	0,3	0,3	1,8	0,8
22 - 24	2,1	0,3	0,4	1,2	0,6
24 - 26	0,7	0,3	0,3	0,5	0,5
26 - 28	1,0	0,3	0,7	0,9	0,4
28 - 30	1,5	0,5	1,3	1,6	0,4
30 - 32	0,5	0,3	0,4	0,4	0,1
32 - 34	-	-	0,2	-	-
34 - 36	-	-	0,2	-	-
36 - 38	-	-	0,2	-	-

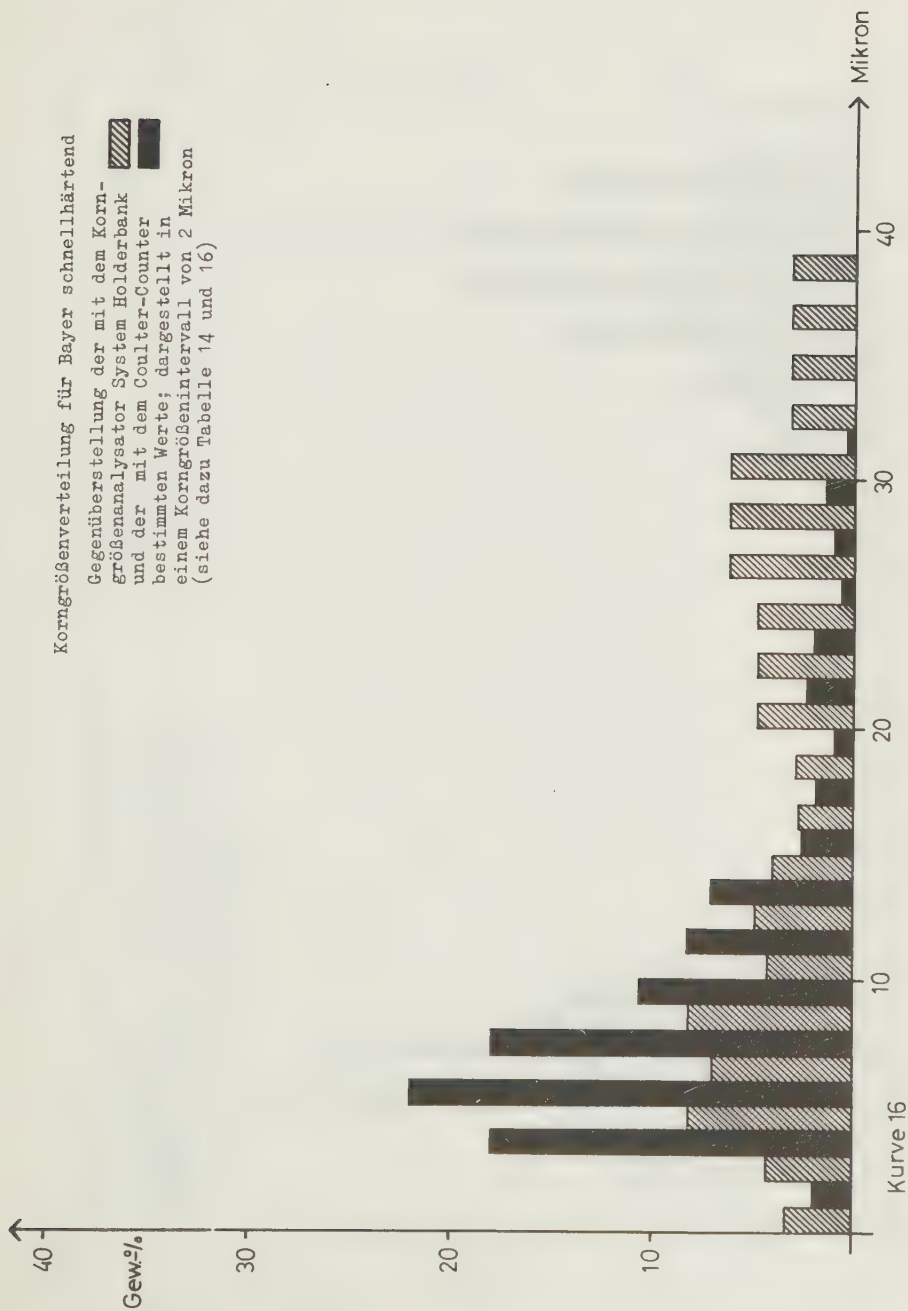
Tab. 16 Gewichtsanteile für die einzelnen Kornfraktionen in Prozent der Gesamtmenge

Die Werte wurden durch Interpolieren aus den Rückstandssummenverteilungskurven, die nach Ergebnissen des Coulter-Counter Systems gezeichnet wurden, erhalten.

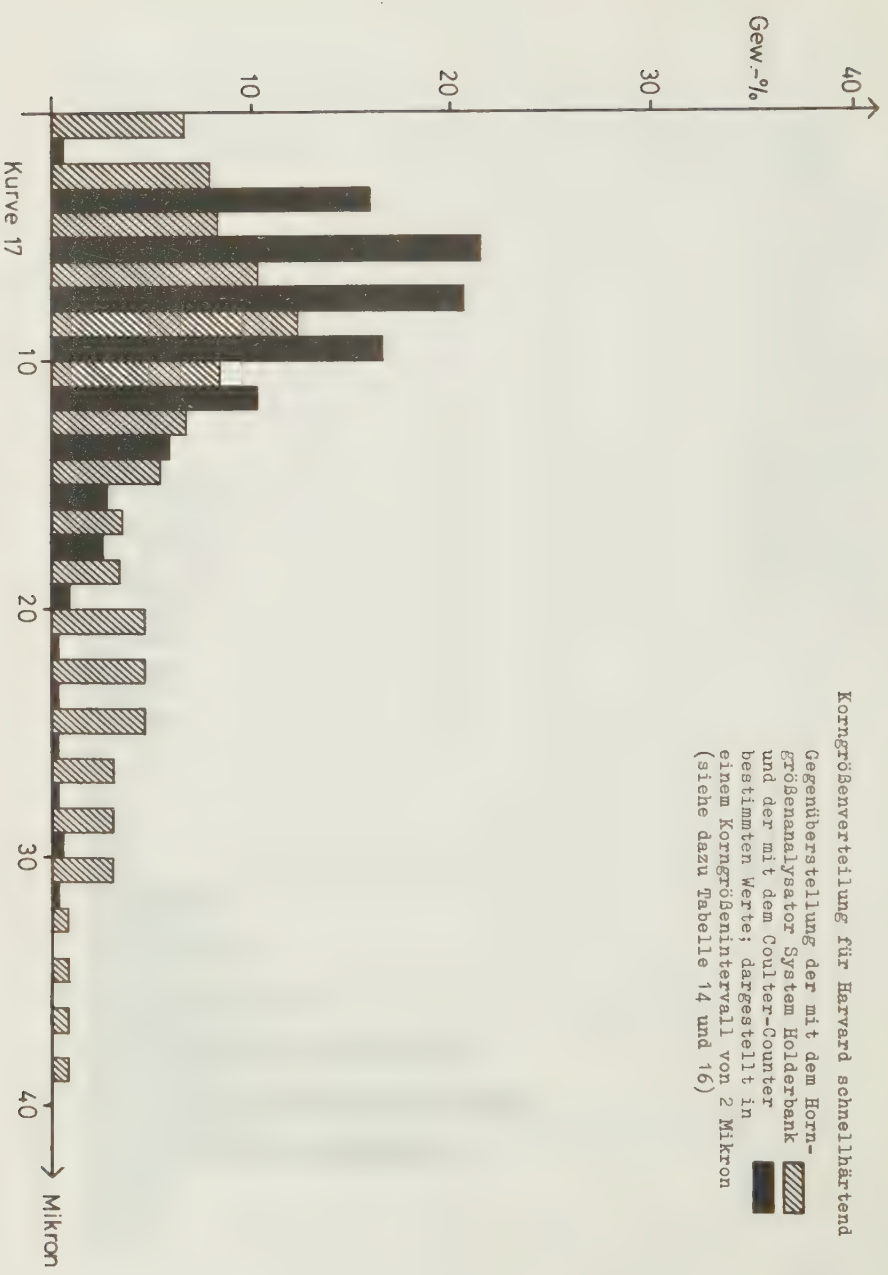
Die mit den beiden verschiedenen Methoden ermittelten Werte wurden nun in Form von Treppenfunktionen einander gegenübergestellt.

Korngrößenverteilung für Bayer schnellhärtend

Gegenüberstellung der mit dem Korn-
größenanalysator System Holderbank
und der mit dem Coulter-Counter
bestimmten Werte; dargestellt in
einem Korngrößenintervall von 2 Mikron
(siehe dazu Tabelle 14 und 16)

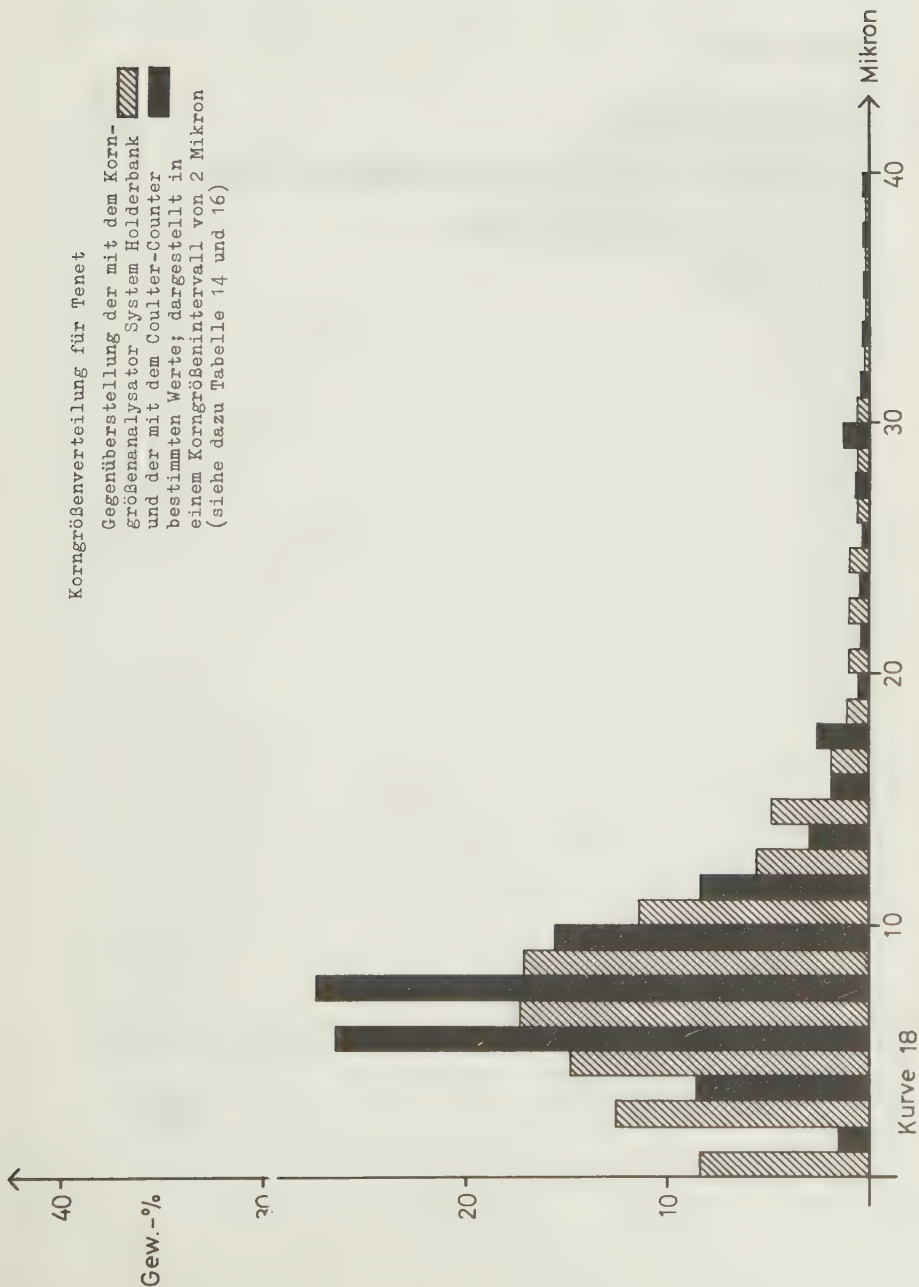


Korngrößenverteilung für Harvard schnellhärtend
 Gegenüberstellung der mit dem Horn-
 größenanalysator System Holderbank
 und der mit dem Coulter-Counter
 bestimmten Werte; dargestellt in
 einem Korngrößenintervall von 2 Mikron
 (siehe dazu Tabelle 14 und 16)

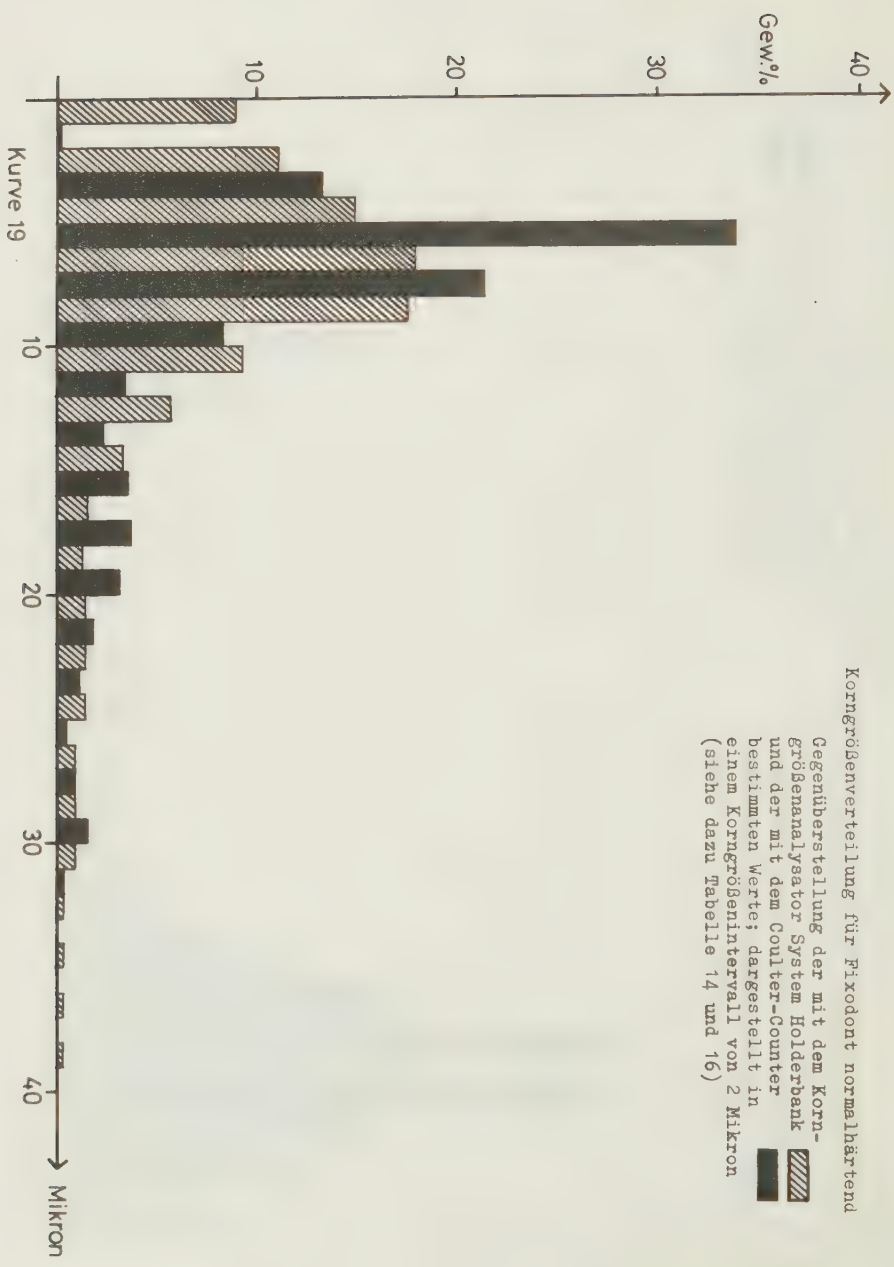


Korngrößenverteilung für Tenet

Gegenüberstellung der mit dem Korngrößenanalysator System Holderbank und der mit dem Coulter-Counter bestimmten Werte; dargestellt in einem Korngrößenintervall von 2 Mikron (siehe dazu Tabelle 14 und 16)

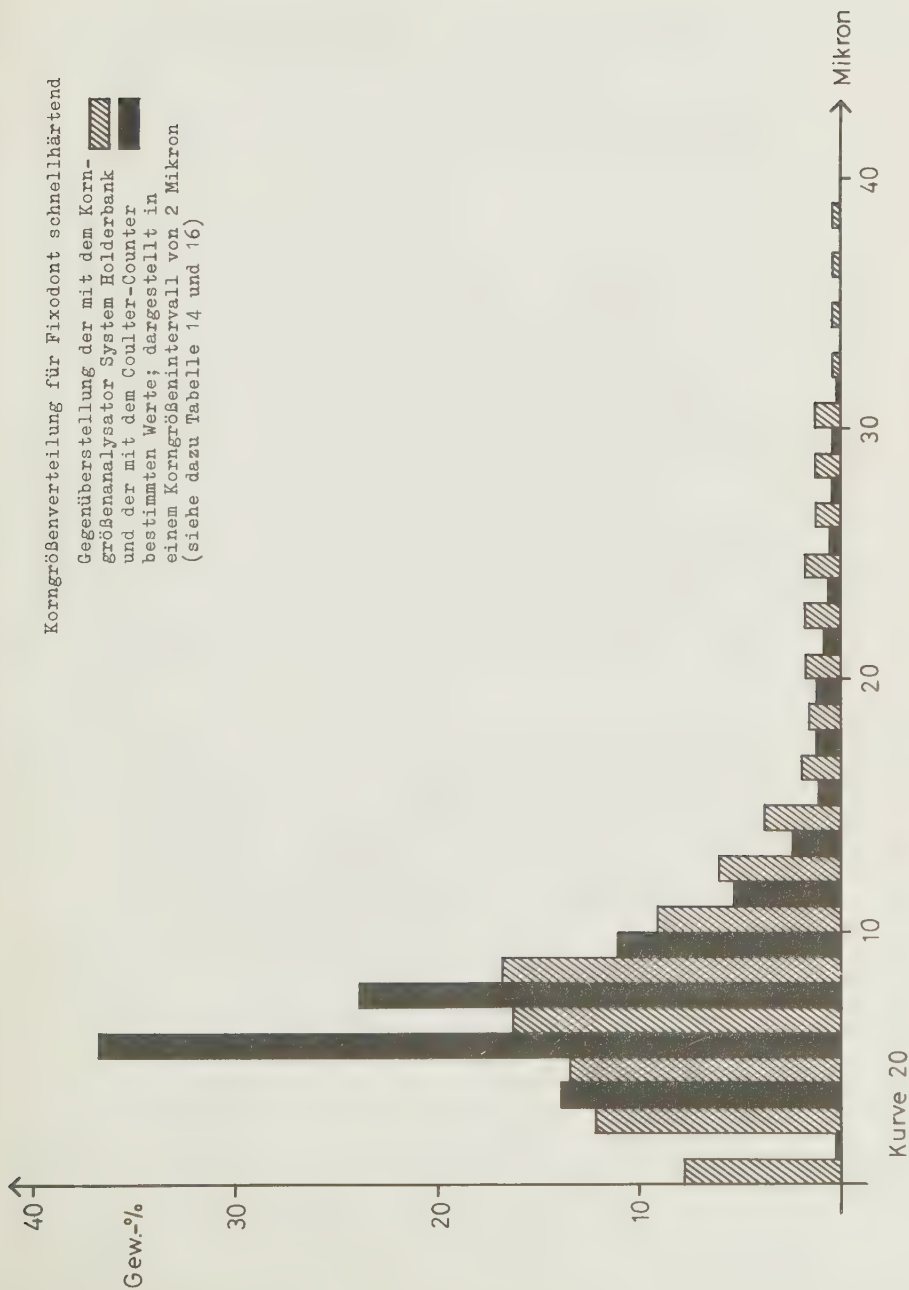


Korngrößenverteilung für Fixodont normalhärtend
 Gegenüberstellung der mit dem Korn-
 größenanalysator System Holderbank
 und der mit dem Coulter-Counter
 bestimmten Werte; dargestellt in
 einem Korngrößenintervall von 2 Mikron
 (siehe dazu Tabelle 14 und 16)



Korngrößenverteilung für Fixodont schnellhärtend

Gegenüberstellung der mit dem Korngrößenanalysator System Holderbank und der mit dem Coulter-Counter bestimmten Werte; dargestellt in einem Korngrößenintervall von 2 Mikron (siehe dazu Tabelle 14 und 16)



Die Darstellung bezieht sich auf ein Korngrößenintervall von 2 Mikron. Um beide Verfahren direkt miteinander vergleichen zu können, wurden die Ergebnisse beider Methoden auf ein gemeinsames Kurvenblatt übertragen. Damit beide Werte nebeneinander gezeichnet werden konnten, war es nötig, die Dicke der Säulen zu halbieren; in Wirklichkeit müßte also jede Säule doppelt so breit sein.

Betrachtet man vorstehende Kurven, so sieht man, daß ein Unterschied zwischen beiden Meßverfahren besteht. Bei jeder Analyse wurde eine sehr große Zahl von Körnern geprüft, so daß man auf unterschiedliche Werte schließen kann; auf statistische Prüfung der Ergebnisse wurde deshalb verzichtet. Es fällt auf, daß bei den mit dem Coulter-Counter bestimmten Verteilungen bei allen fünf Zementen der größte Körnungsanteil zwischen 0 und 10 Mikron liegt und die Kurven im übrigen einen sehr ähnlichen Verlauf aufweisen. Diese Ähnlichkeit ist bei den mit dem Korngrößenanalysator System Holderbank bestimmten Kurven nicht festzustellen. Welche Verteilungen nun den tatsächlich vorliegenden Werten entsprechen, ist auf Grund der angestellten Untersuchungen nicht zu entscheiden.

Vergleicht man jedoch die Korngrößenverteilungen mit der gemessenen Filmdicke der Zemente, so kann man einen Zusammenhang zwischen den Korngrößenverteilungen, die mit dem Korngrößenanalysator System Holderbank bestimmt wurden und den ermittelten Filmdicken feststellen (vgl. Kurven 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10). Bei den mit dem Coulter Counter bestimmten Werten ist dies nicht der Fall.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Bei der kritischen Betrachtung der in den einzelnen Tabellen zusammengefaßten Endergebnisse ist folgendes zu bemerken:

Die Erhärungszeit aller Zemente lag innerhalb der von der A.D.A. geforderten Zeitspanne von 4 - 10 Minuten. Hierzu wurde ein weiterer Versuch ausgeführt, wobei die Versuchsanordnung von der in der A.D.A. Spezifikation Nr. 8 beschriebenen abweicht. Es ist festzustellen, daß mit der hier angegebenen Methode ein besseres Bild über den Erhärungszeitpunkt gewonnen wird. Die dabei gemessenen Werte liegen zum Teil erheblich über denen, die mit der A.D.A. Methode gewonnen wurden.

Bei der Bestimmung der Druckfestigkeit genügen nicht alle Zemente der von der A.D.A. gestellten Mindestforderung von 840 kg/cm^2 nach siebentägiger Lagerung in destilliertem Wasser; die Zemente Bayer normalhärtend und Bayer schnellhärtend liegen erheblich darunter; die größte Druckfestigkeit weist der Zement Tenet der Fa. Vivadent auf. Diese Werte wurden statistisch ausgewertet. Es wurde der Vertrauensbereich des Mittelwertes berechnet (vgl. Tab. 5).

Die Filmdicke der Materialien wurde bei steigender Belastung geprüft. Dabei zeigte sich, daß alle Zemente die A.D.A. Forderung von 40 Mikron bei 15 kg/2,0 cm^2 erfüllen. Es sind allerdings erhebliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Materialien festzustellen. Die geringste Filmdicke wurde bei den Zementen Fixodont normalhärtend der Fa. De Trey und Tenet der Fa. Vivadent gemessen und zwar mit 6 Mikron bei einer Belastung von 25 kg/2,0 cm^2 . Die höchsten Werte weisen die Zemente Bayer normalhärtend ($23 \text{ } \mu$ bei 25 kg/2,0 cm^2) und Bayer schnellhärtend ($21 \text{ } \mu$ bei 25 kg/2,0 cm^2) auf (vgl. Tab. 6). Auf eine statistische Auswertung dieser Werte wurde verzichtet wie auf Seite 23 erwähnt wird.

Laut A.D.A. Spezifikation Nr. 8 darf die Löslichkeit der Zinkoxyd Phosphat Zemente, gemessen in Gewichtsprozent einen Wert von 0,30 nicht überschreiten. Diese Forderung wird von allen sieben Fabri-

katen erfüllt. Die gemessenen Werte bewegen sich zwischen 0,008 % für Tenet (Fa. Vivadent) und 0,267 % für Bayer normalhärtend.

Anschließend an diese Untersuchungen, die von der A.D.A. in der Spezifikation Nr. 8 für zahnärztliche Zink Phosphat Zemente gefordert werden, wurde eine Reihe weiterer Untersuchungen vorgenommen.

Es wurde die Filmdicke in Abhängigkeit vom Belastungszeitpunkt bestimmt. Die Zementmischung wurde nach verschiedenen Zeitabständen, vom Anrührbeginn an gerechnet, belastet. Dabei zeigte sich, daß der Belastungszeitpunkt eine wesentliche Rolle spielt. Die gefundenen Werte schwanken zwischen 7 μ (Tenet, Fixodont normalhärtend und Fixodont schnellhärtend) und 26 μ (Bayer normalhärtend und Bayer schnellhärtend) bei einer Belastung von 15 kg/2,0 cm² nach zwei Minuten, sowie Werten von 20 μ (Tenet) und 40 μ (Bayer schnellhärtend) bei einer Belastung von 15 kg/2,0 cm² nach fünf Minuten (vgl. Tab. 8).

Bei der Bestimmung der Filmdicke in Abhängigkeit vom Pulver-Flüssigkeitsverhältnis zeigen sich nur sehr geringe Unterschiede innerhalb der einzelnen Zemente.

Die Plastizität der geprüften Zinkoxyd Phosphat Zemente ist sehr unterschiedlich:

Die besten Eigenschaften hat hier das Fabrikat Bayer schnellhärtend mit einem Durchmesser der Zementscheibe von 26 mm nach 4 1/2 Minuten gegenüber Fixodont schnellhärtend mit 19 mm ebenfalls nach 4 1/2 Minuten (vgl. Tab. 10).

Die Porenfreiheit der untersuchten Materialien wurde einmal in einer basischen Lösung (Methylenblau-Lösung) und in einer sauren Lösung (1%-ige Säure Fuchsin-Lösung) bestimmt. Es bestehen erhebliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Fabrikaten:

Die Zemente Tenet der Fa. Vivadent, Liechtenstein und Fixodont normalhärtend der Fa. De Trey zeigen selbst nach sechsmonatiger Lagerung in jeder der beiden Lösungen kein Eindringen des Farbstoffes, während andere Zemente bereits nach dreitägiger Lagerung in 1%-iger Säure Fuchsin-Lösung völlig von dem Farbstoff durchdrungen sind (vgl. Tab. 11 und 12).

Abschließend soll noch zu einigen in der Einleitung aufgeworfenen Fragen Stellung genommen werden:

Die Ergebnisse von GODT, H. (1963), der bei dem Fabrikat Fixodont schnellhärtend eine Filmdicke von 3 Mikron bei einer Belastung von 25 kg zwischen zwei ebenen Platten von $2,0 \text{ cm}^2$ Oberfläche erreicht, können nicht bestätigt werden; allerdings verwendet dieser Autor auch ein anderes Pulver-Flüssigkeitsverhältnis. Weiterhin können wir die Behauptung des gleichen Autors bezüglich der maximalen Korngröße nicht bestätigen. Nach unseren Untersuchungen weisen alle Zemente Körnungsanteile auf, die erheblich über der minimalsten Filmdicke liegen.

Ebenso können wir die Auffassung von PORSCHE, A. (1961), daß die größten Partikel des Zementpulvers die kleinste erreichbare Stärke des Zementfilmes bestimmen, nicht teilen. Wir sind der Meinung, daß es nicht auf die maximalste Korngröße, sondern auf die prozentuale Verteilung der einzelnen Körnungsanteile innerhalb des Zementpulvers ankommt. Es ist festzustellen, daß die Filmdicke nicht durch einige wenige grobe Körner bestimmt wird - diese werden durch sorgfältiges Anrühren und durch den Zementationsdruck zerquetscht -, sondern daß erst ein erheblicher prozentualer Anteil an grober Körnung die minimalste Filmdicke bestimmt (vgl. Kurven 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10).

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß die Filmdicke zwischen zwei ebenen Platten bestimmt wurde. Der Zementbrei konnte also zur Seite ausweichen, es kam nicht zu einer Stempelwirkung (WEIKART, P. (1957)). Dies ist im klinischen Gebrauch niemals der Fall, da hier der Zement nicht ungehindert ausweichen kann. Man darf also nicht den Fehler begehen, die zwischen zwei ebenen Platten gemessene Filmdicke der im klinischen Gebrauch tatsächlich erreichten gleichzusetzen, da hier der Konvergenzwinkel der Präparation eine Erhöhung der Zementfilmdicke zur Folge hat (JØRGENSEN, K.D. (1960)).

Z U S A M M E N F A S S U N G

In der vorliegenden Arbeit wurden systematische Versuche über die physikalischen Eigenschaften von sieben auf dem deutschen Markt vertretenen Zinkoxyd Phosphat Zementen vorgenommen. Da es in Deutschland für diese Materialien keine einheitliche Prüfvorschrift gibt, wurden die Untersuchungen nach den Vorschriften der American Dental Association (A.D.A.) durchgeführt.

Folgende Eigenschaften wurden untersucht:

Standard-Konsistenz, Erhärtungszeit, Druckfestigkeit, Filmdicke und Löslichkeit.

Es wurde besonderer Wert auf die Bestimmung der Filmdicke gelegt. Diese soll nach A.D.A.-Vorschrift bei einer Belastung von $15 \text{ kg}/2,0 \text{ cm}^2$ geprüft werden.

Um eine möglichst genaue Aussage über diese Eigenschaft der Phosphat Zemente machen zu können, wurde die Zementmischung steigenden Drucken ausgesetzt und dann die erreichte Filmdicke gemessen. Bei folgender Belastung wurde geprüft:

Belastung in $\text{kg}/2,0 \text{ cm}^2$

2 kg, 3 kg, 6 kg, 9 kg, 12 kg, 15 kg, 20 kg, 25 kg.

Anschließend wurde die Filmdicke in Abhängigkeit vom Belastungszeitpunkt und in Abhängigkeit vom Pulver-Flüssigkeitsverhältnis bestimmt, sowie die Plastizität der Zemente in Abhängigkeit von der Zeit gemessen.

Weiterhin wurde die Porenfreiheit der einzelnen Materialien ermittelt. Dazu wurden die Prüfkörper in Farbstofflösungen gelegt und die Eindringtiefe des Farbstoffes gemessen.

Zum Schluß werden zwei neue Methoden zur Korngrößenanalyse des Zementpulvers angegeben, die in der zahnärztlichen Materialprüfung bisher noch nicht verwendet wurden.

Es handelt sich um die Korngrößenanalyse mit dem Korngrößenanalysator System Holderbank und um das Coulter-Counter Verfahren.

Beide Verfahren wurden einander gegenübergestellt. Dabei zeigte sich, daß beide Verfahren voneinander abweichende Werte ergaben.

Beim Vergleich der Werte, die mit dem Korngrößenanalysator System Holderbank gemessen wurden und der ermittelten Filmdicke ist ein Zusammenhang zwischen Korngrößenverteilung des Zementpulvers und Filmdicke festzustellen. Bei den mit dem Coulter-Counter bestimmten Werten ist dies nicht der Fall. Die Einzelwerte der Druckfestigkeitsbestimmung wurden statistisch ausgewertet. Es wurde der Vertrauensbereich des Mittelwertes berechnet. Bei den anderen Untersuchungen wurde auf eine mathematisch-statistische Auswertung verzichtet.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- AMERICAN DENTAL
ASSOCIATION A.D.A.
Guide to dental materials 1962/63
Specification No. 8 for Dental Zinc Phosphate
Cement.
American Dental Association
Chicago 1962, S. 46
- BEEK, K.H. Prüfergebnisse zahnärztlicher Gußverfahren
und ihre praktische Auswertung.
Dt. zahnärztl. Z. 13, 470 - 480 (1958)
- BLOCK, G. Systematische und vergleichende Untersuchungen
an einigen Silikatzementen Europäischer und
Amerikanischer Herkunft mit und ohne Gitter-
komponente.
Med. Inaug. Diss. Mainz 1959
- EFFINGER, A.
und
FECHT, J. in Eichner, K.
Leitfaden zahnärztlicher Werkstoffe und ihrer
Verarbeitung.
Berlin (1960), S. 285 - 297
- GODT, H. Über Korngröße und Filmdicke verschiedener
Phosphatzemente.
Dt. zahnärztl. Z. 18, 491 - 495 (1963)
- JØRGENSEN, K.D. Factors Affecting the Film Thickness of Zinc
Phosphate Cements.
Acta Odont. Scand. 18, 479 - 490 (1960)
- JØRGENSEN, K.D.
und
PETERSEN, G.F. The Grain Size of Zinc Phosphate Cements.
Acta Odont. Scand. 21, 255 - 270 (1963)

- KNAPPWOST, A. Über das thermische Expansions- und Kontraktionsverhalten von Dentallegierungen und Einbettmassen und deren Beziehung zur Sekundärkaries.
Zahnärztl. Welt, 4, 523 - 527 (1949)
- KNAPPWOST, A. Über die Zersetzung und Zersetzungshemmung der Phosphat Zemente im Bereich der Mundhöhle.
Dt. zahnärztl. Z. 5, 1022 - 1030 (1950)
- KOLLER, S. In Rauen, M.
Statistische Auswertungsmethoden.
Biochemisches Taschenbuch, 2. Teil
Berlin, Göttingen, Heidelberg, New York
(1964), S. 959 - 1038
- KRIEGER, M. Mikroskopischer Beitrag zur Kenntnis des Abbindevorganges der Zinkphosphat Zemente.
Med. Inaug. Diss. Berlin (1937)
(zit. n. WEIKART, P. 1959)
- MORGENSTERN, M. Untersuchungen der Silikat- und Phosphatzemente unter besonderer Berücksichtigung ihrer physikalischen Eigenschaften.
Österr.-ung. Vjschr. Zahnk. 15, 514 - 536
(1905)
- MÜLLER, C. Der Coulter-Counter, neue Wege zur schnellen Korngrößenbestimmung.
Sprechsaal 95, 175 - 180 (1962)
- NEUKOMM, P. Löslichkeit, Druckfestigkeit und Porosität zahnärztlicher Zinkoxyd Phosphat Zemente.
Med. Inaug. Diss. Zürich (1953)

- NORMAN, R.P.
SWARTZ, M.L. und
PHILLIPS, R.W. Studies on Film Thickness, Solubility
and Marginal Leakage of Dental Cements.
J. dent. Res., 42, 950 - 958 (1963)
- ONTRUP, D. Die Oberflächengestalt der Zahnhart-
substanzen nach der Bearbeitung mit
umlaufenden Instrumenten.
Dt. zahnärztl. Z. 15, 102 - 103 (1960)
- PAFFENBARGER, G.C.
SWEENEY, W.T. und
ISAACS, A. A Preliminary Report of the Zinc Phosphate
Cements.
J. Am. Dent. Ass. 20, 1960 - 1975 (1933)
- PAFFENBARGER, G.C.
SWEENEY, W.T. und
ISAACS, A. Zinc Phosphate Cements:
Physical Properties and a Specification.
J. Am. Dent. Ass. 21, 1907 - 1924 (1934)
- PAFFENBARGER, G.C.
und
BEALL, I.R. American Dental Association
Specification No. 8 for Dental Zinc
Phosphate Cement.
First Revision (Effective July 1, 1938)
J. Am. Dent. Ass. 24, 2019 - 2023 (1937)
- PIETSCH, E. Untersuchungen über die Löslichkeit von
Zahnzementen.
Med. Inaug. Diss. Mainz (1955)
- PORSCHKE, A. Die Eignung der Zinkoxyd Phosphat Zemente
als Befestigungsmittel.
Dt. zahnärztl. Z. 16, 87 - 91 (1961)
- PORSCHKE, A. Die Korngrößenanalyse des Zementpulvers.
Eine Prüfmethode zur Beurteilung zahn-
ärztlicher Zinkoxyd Phosphat Zemente.
Dt. Stomat. 12, 128 - 132 (1962)

- RAWITZER, W. Allgemeine Methoden der Materialprüfung
bei der Untersuchung von Zahnzementen.
Dtsch. zahnärztl. Wechr. 35, 1131 - 1150
(1932)
- RIETHE, P. Über den Einfluß verschiedener Abdruck-
materialien und Modellwerkstoffe auf die
Paßgenauigkeit von MOD-Gußfüllungen.
Dt. zahnärztl. Z. 18, 1034 - 1040 (1963)
- SCHOLL, F. Methoden der Korngrößenanalyse.
Die Ziegelindustrie 10, 628 - 645 (1963)
- VOLKMANN, K.H. Vergleichende Untersuchungen an Phosphat-
zementen.
Med. Inaug. Diss. Frankfurt (1954)
- WEIKART, P.
und
FALCK, K. Werkstoffkunde für Zahnärzte
Carl Hanser Verlag München 1959
S. 246 - 259
- WEIKART, P. Zur Frage der Prüfungsvorschriften für
zahnärztliche Werkstoffe.
Dt. zahnärztl. Z. 4, 1550 - 1554 (1949)
- WEIKART, P. Grenzen und Prüfung der Gußgenauigkeit.
Dt. zahnärztl. Z. 12, 887 - 904 (1957)
- WEISS, W. Elektrometrische Säurewertmessungen an
zahnärztlichen Zementen.
Med. Inaug. Diss. Mainz (1960)

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. Dr. P. Riethe für die Überlassung des Themas und für seine Unterstützung meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Ferner möchte ich Herrn Dr. Baumann und Herrn G. Beham für die zur Verfügung gestellten Apparaturen und für die großzügige Hilfsbereitschaft sowie Herrn Grennicher für seine Hilfe bei der Durchführung der Korngrößenanalysen recht herzlich danken.

Herrn Dr. Überla, Institut für Medizinische Statistik und Dokumentation der Johannes Gutenberg-Universität Mainz (Direktor: Prof. Dr. Dr. S. Koller), danke ich für die freundliche Hilfe bei der statistischen Auswertung.

L e b e n s l a u f

Am 27. September 1939 wurde ich als Sohn des Zahnarztes Dr. Rudolf Cramer und seiner Ehefrau Käte, geb. Welge in Wiesbaden geboren.

Gegen Ende des Krieges zog meine Mutter mit meiner vier Jahre jüngeren Schwester und mir nach Hildesheim, wo ich Ostern 1946 eingeschult wurde. 1949 kehrten wir wieder nach Wiesbaden zurück, wo ich Ostern 1950 die Aufnahmeprüfung für das Gutenberg-Gymnasium bestand; an der gleichen Schule legte ich am 27.2.1960 die Reifeprüfung ab. Anschließend begann ich das Studium der Zahnheilkunde an der Johann-Wolfgang-Goethe Universität in Frankfurt, wo ich am 26.3.1963 die zahnärztliche Vorprüfung bestand. Ab Sommer-Semester 1963 studierte ich an der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz und bestand am 16.12.1965 das zahnmedizinische Staatsexamen.

Seit dem 1. Februar 1966 bin ich als Assistent in der prothetischen Abteilung der Klinik und Poliklinik für Zahn-, Mund- und Kieferkrankheiten (Direktor: Prof. Dr. F. Jung) der Johannes Gutenberg-Universität Mainz tätig.

